ORSAY
N° d'ordre : 2670

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE d'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise HOUZAY

sujet : Structure électronique de surface du silicium et des interfaces Ag-Si et Au-Si

soutenue le 25 JANVIER 1983 devant la Commission d'examen

MM. J.FRIEDEL Président
M. BENSOUSSAN
G. GUICHAR
M. LANNOO
H. LÜTH
Y. PETROFF
F. SALVAN

UNIV.
LEIPZIG
MED.

ORSAY
N° d'ordre : 2670

UNIVERSITE de PARIS-SUD

CENTRE d'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise HOUZAY

sujet : Structure électronique de surface du silicium et des interfaces Ag-Si et Au-Si

soutenue le 25 JANVIER 1983 devant la Commission d'examen

MM. J.FRIEDEL Président
M. BENSOUSSAN
G. GUICHAR
M. LANNOO
H. LÜTH
Y. PETROFF
F. SALVAN

SOMMAIRE

	Pages
Avant-propos	5
Résumé (en anglais)	7
Introduction	9
Partie A - Les états de surface et la photoémission	15
I. — Existence et nature des états de surface	17
II. — Principes de la photoémission	19
III. — Relation entre spectre de photoémission et structure électronique	23
IV. — La photoémission angulaire	31
Partie B - Le silicium	41
I. — Géométrie du silicium et règles de sélection en lumière polarisée	43
II. — Les reconstructions de la surface propre Si (111) et les modèles	51
III. — Etats électroniques de surface de la face (111) du silicium	62
IV. — Les études théoriques	71
V. — Conclusion	81
Partie C - L'expérience	83
I. — Introduction	85
II. — La source de photons	85
III. — Le dispositif expérimental	93
IV. — Conclusion	116
Partie D - La surface Si (111) propre : Résultats	117
I. — La surface Si (111) 2 x 1	119
II. — La surface Si (111) 7 x 7	161
III. — Conclusion	179
Partie E - La surface Si (111) en interaction avec Ag et Au	181
I. — Introduction	183
II. — Quelques rappels	185
III. — Etude du système Ag-Si (111)	197
IV. — Etude du système Au-Si (111)	220
V. — Etude de l'adsorption d'oxygène sur les surfaces Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	240
VI. — Conclusion	247
Conclusion générale	249
Appendice	255
Bibliographie	269
Table des illustrations	281
Table des matières	287

Résumé (en français) : 4ème page de couverture

AVANT-PROPOS

Bien que je sois ingénieur CNET, les études présentées dans ce mémoire ont été entièrement réalisées au laboratoire LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique émis par les Anneaux de Collisions de l'Accélérateur Linéaire d'Orsay). Ce travail n'aurait pu être entrepris sans l'accord de Monsieur Yves FARGE, alors directeur de LURE, et de Monsieur Michel CAMUS, directeur du centre CNET Grenoble, qui m'avait recrutée. Je désire leur adresser ici tous mes remerciements.

Ma reconnaissance est très grande à l'égard de Yves PETROFF qui est à l'origine de mon détachement à LURE et qui m'a proposé ce sujet de recherche. Ce travail n'aurait certainement pas vu le jour sans son bienveillant concours. Pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueiliant dans son équipe, pour son enthousiasme et ses idées, pour les encouragements qu'il m'a prodigués, pour sa contribution à l'interprétation des résultats, je tiens à lui exprimer sans réserve ma plus vive et ma plus profonde gratitude.

Je remercie Messieurs Michel DUBOS, Jean-Pierre NOBLANC et Marcel BENSOUSSAN, respectivement chefs de centre, de division et de groupe, qui m'ont accueillie récemment au centre CNET de Bagneux, et qui m'ont permis de rédiger le présent mémoire.

Monsieur le Professeur Jacques FRIEDEL m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse et je lui en suis tout particulièrement reconnaissante.

Que Monsieur Michel LANNOO veuille bien accepter l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail et pour avoir bien voulu en être le rapporteur scientifique. Je remercie vivement Monsieur le Professeur Hans LÜTH qui m'a également fait l'honneur d'apprécier ce travail en acceptant de participer à mon jury de thèse.

C'est avec le plus grand plaisir que je veux souligner l'aide amicale et compétente dont me firent profiter Guy GUICHAR, Guy JEZEQUEL et Robert PINCHAUX au cours de ces trois années. Dans des conditions de travail parfois difficiles, leur efficacité, leur constante disponibilité, leurs conseils, leurs encouragements et leur bonne humeur ont constitué un apport inestimable dans la réalisation et l'aboutissement de ce travail. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance et le témoignage de ma sincère amitié. Je tiens à assurer Guy GUICHAR de toute ma gratitude pour ses suggestions et critiques, qui m'ont été souvent d'un grand secours, et pour avoir accepté de juger ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Alain CROS pour la collaboration active et précieuse dont il m'a fait bénéficier dans les études sur les interfaces. Je remercie très chaleureusement Monsieur le professeur Frank SALVAN pour les multiples et fructueuses conversations que nous avons eues et pour sa participation à mon jury.

Cette étude doit également beaucoup à la disponibilité et à la camaraderie d'un certain nombre de luronnes et lurons qui, de diverses manières, m'ont permis de mener à bien ce travail dans une atmosphère sympathique et stimulante. Parmi eux, une place importante revient aux membres du groupe de photoémission : Yves BALLU, Dominique CHANDESRIS, Gilbert CHAUVIN, Daniel GUILLOT, Jean LECANTE, Jean RIBALLET, Henri ROUSSEAU, Francine SOLAL, Pierre THIRY ... Je tiens également à marquer mon amitié et ma reconnaissance à l'ensemble du personnel technicien et administratif de LURE et de l'accélérateur linéaire pour l'aide et le savoir-faire qu'ils m'ont bien souvent apportés avec gentillesse et compétence. En particulier, je remercie Monsieur Bernard CHAUVEAU à qui je dois la qualité et le soin des travaux photographiques qui paraissent dans cette thèse.

Qu'il me soit permis ici de remercier également mes camarades et collègues du CNET Bagneux qui m'ont entourée de leur sympathie. Je ne saurais oublier non plus la gentillesse, la rapidité et la minutie avec lesquelles Messieurs Patrick HISOPE et André PIQUET se sont chargés de la réalisation d'une grande partie des travaux de dessin. J'ai été particulièrement touchée par la serviabilité de Mesdames Denise BOUCHEZ et Nicole GRANVAUX qui m'ont fourni toujours si aimablement les nombreux articles et ouvrages nécessaires à la rédaction de ma thèse.

Je tiens également à assurer de toute ma gratitude les personnes responsables de la présentation de ce mémoire. En particulier, Madame Chantal MURAILLE mérite une mention particulière pour s'être acquittée avec courage, patience, compétence et bonne humeur des travaux de dactylographie. J'y associe Monsieur Jean-Louis DEMARCONNAY pour la part active et le travail de coordination qu'il a apportés dans l'élaboration de l'ouvrage.

Enfin, j'adresse mes bien vifs remerciements à tous ceux qui m'ont moralement soutenue et quotidiennement encouragée au cours de ces années. A tous, je souhaite des parents comme les miens à qui je dois de pouvoir écrire ces lignes et de présenter ce travail.

ABSTRACT

This thesis presents a study of the electronic structure of the (111) silicon surface and its modification induced by thin deposits of silver and gold. The experimental technique used is the angle resolved photoemission by means of the synchrotron radiation.

For the clean Si (111) surface, the main surface state corresponds to the dangling bonds of the surface atoms. It shows similar properties for both 2 x 1 and 7 x 7 reconstructions. The influence of the surface quality is discussed. For the 2 x 1 surface, the band structure is established along the high symmetry directions in the Brillouin zone. It is analyzed in relation with recent calculations taking into account a new atomic model.

For the Ag-Si and Au-Si interfaces, an interdiffusion mechanism of silicon atoms through the metallic film is revealed at room temperature. Significant differences between room temperature and annealed deposits are pointed out. The Ag-Si and Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surfaces, obtained by annealing one monolayer, present similar properties : the occurence of new electronic states displaying dispersion and an oxygen passivation. These results are well understood in the framework of the atomic configurations recently proposed.

KEY WORDS

Silicon (surface), surface reconstruction, angle resolved photoemission, synchrotron radiation, band structure, silver-silicon (interface), gold-silicon (interface).

INTRODUCTION

Cette décennie est marquée par l'accroissement du nombre de travaux entrepris dans le domaine de la physique des surfaces et des interfaces, en raison des applications technologiques de plus en plus exigeantes (catalyse, métallurgie, adhésion, corrosion, électronique, ...), mais en raison également de l'amélioration très importante des techniques de l'ultravide, des progrès spectaculaires réalisés dans les méthodes expérimentales et de l'évolution considérable des moyens de calcul.

L'ensemble de ces travaux permet d'acquérir une meilleure reproductibilité des résultats et une connaissance plus détaillée des processus physiques. Ils contribuent certainement au prodigieux essor de la microélectronique, où les phénomènes physiques au voisinage des surfaces et des interfaces revêtent une importance capitale.

Les très nombreuses études menées sur le silicium, matériau le plus largement utilisé dans la technologie actuelle, ont ainsi accompli des progrès sensibles. Toutefois, jusqu'à un passé récent, certaines questions fondamentales, même sur la surface de clivage Si (111) nue, sont restées non résolues. Cet état de fait résulte de la nature même des mécanismes physiques, et des moyens d'analyse encore insuffisants. L'amélioration remarquable de techniques récentes nous a particulièrement encouragés à reprendre l'étude de la surface Si (111).

Il faut tout d'abord définir ce qu'est une surface : une surface correspond à la rupture du motif cristallin qui entraîne l'existence de liaisons rompues. Il en résulte le plus souvent dans les semiconducteurs un réarrangement structural : la surface présente une structure qui n'est pas la simple terminaison de la structure de volume. En particulier, la surface Si (111) propre révèle essentiellement deux surstructures dites 2 x 1 et 7 x 7. Ce phénomène de reconstruction superficielle s'accompagne généralement d'une affinité particulière à l'égard de l'environnement qui traduit la modification des propriétés électroniques. Celle-ci se manifeste, au voisinage de la surface, par l'existence éventuelle d'états électroniques supplémentaires différents de ceux permis en volume. La rupture de la périodicité du réseau cristallin introduit en effet une perturbation assez forte pour localiser des électrons en surface.

Dans les études de surface, l'effort principal consiste alors habituellement à préciser et à corréler les propriétés atomiques et électroniques dans le but d'établir un modèle cristallographique qui reproduit la géométrie superficielle. Il est évident que la complexité des phénomènes de surface, même dans le cas relativement simple de la surface Si (111), a longtemps constitué un problème ardu pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les méthodes et les moyens d'expérimentation n'ont pas toujours contribué à éclaircir les problèmes. D'une part, les propriétés électroniques et atomiques sont souvent examinées les unes indépendamment des autres. Dans le cas précis de la surface Si (111), la photoémission, technique incontestablement la mieux adaptée pour étudier les états électroniques, a été rarement associée, dans un même ensemble expérimental, à des moyens d'analyse

cristallochimique. D'autre part, les premières expériences de photoémission ont utilisé les photons délivrés par des lampes à décharge, avec lesquelles le libre parcours moyen des électrons photoémis n'est pas suffisamment faible, et les effets spécifiques à la surface sont fortement perturbés par d'importants effets de volume. Par conséquent, aucun modèle d'arrangement atomique ne rend compte de façon parfaitement satisfaisante de l'ensemble des résultats expérimentaux, en particulier pour la surstructure 7 x 7.

L'analyse des états électroniques de surface, fondamentale pour la compréhension de la reconstruction, nous a semblé pouvoir progresser, grâce aux possibilités offertes par la photoémission résolue angulairement utilisant le rayonnement synchrotron. En raison de la diversité, de la qualité, de la précision des informations qu'elle fournit dans l'étude des métaux, elle laisse espérer une connaissance approfondie des propriétés des états de surface de la surface Si (111) reconstruite.

En effet, la photoémission angulaire permet d'avoir non seulement la position des niveaux d'énergie mais également le vecteur d'onde, et ainsi d'explorer la structure de bande. De plus, elle se révèle particulièrement bien adaptée aux systèmes bidimensionnels comme les états de surface : elle autorise la séparation entre les contributions de volume et de surface. Par ailleurs, le rayonnement synchrotron est une source lumineuse privilégiée grâce à sa gamme spectrale étendue. On peut ainsi sélectionner l'énergie des photons, donc l'énergie cinétique des électrons photoémis, ce qui permet de sonder plus particulièrement la zone de surface, soit une ou deux couches atomiques. Avec ses caractéristiques de polarisation, ses qualités géométriques et son flux élevé, le rayonnement synchrotron constitue un outil de choix pour les études de surface.

Notre première ambition est donc dans cette thèse d'étudier de façon systématique et détaillée, et en fonction du type de reconstruction, les états électroniques de surface de la face (111) du silicium situés au voisinage de la bande interdite. Dans ce but, nous avons mis en oeuvre un ensemble de travail qui regroupe in situ les moyens de caractérisation cristallochimique et la photoémission angulaire induit par le rayonnement synchrotron. L'objectif est, en levant certaines incertitudes expérimentales, de faciliter l'interprétation des résultats sur un plan théorique et d'espérer provoquer une confrontation déterminante entre différents modèles atomiques.

Il nous a paru ensuite intéressant d'examiner le comportement de ces états électroniques quand on modifie les propriétés électroniques de surface. Nous avons choisi de déposer un métal sur la surface. L'ampleur des perturbations atomiques et électroniques au voisinage de l'interface et le désir de dégager quelques processus fondamentaux nous ont décidés à préférer des systèmes plus simples que ceux rencontrés dans les dispositifs industriels usuels. Nous avons retenu les interfaces métal noble-silicium. Malgré l'intense activité consacrée par de nombreux chercheurs, des points obscurs demeurent, notamment la formation de la barrière Schottky, pour n'en citer qu'un. En effet, on constate que la hauteur de barrière est pratiquement indépendante de la nature du métal déposé et cela dès le dépôt d'une fraction de monocouche. L'origine de cette barrière est liée à la notion d'états électroniques localisés à l'interface entre les deux matériaux.

Notre ambition suivante est donc d'examiner les tous premiers stades de la croissance de l'argent et de l'or sur le silicium, et de mettre en évidence de nouveaux états électroniques induits par le dépôt métallique. Au vue des nombreuses analyses rapportées, ces deux systèmes Ag-Si et Au-Si, malgré des caractéristiques électroniques voisines pour les deux métaux, présentent des propriétés physico-chimiques assez différentes. Par ailleurs, leurs propriétés électroniques demeurent assez peu explorées par photoémission. Notre ensemble expérimental doit donc permettre d'étudier la corrélation entre propriétés électroniques et cristallochimiques et d'apporter notre contribution dans l'examen des propriétés des systèmes métal-semiconducteur.

La présentation de nos travaux comprend cinq parties essentielles.

Tout d'abord, il nous paraît nécessaire de rappeler quelques notions sur les états électroniques de surface. Puis, nous exposons les principes de la photoémission et à cet égard, nous abordons quelques aspects des développements théoriques. Nous présentons ensuite les possibilités offertes par la photoémission résolue angulairement. En particulier, nous montrons comment elle est bien adaptée à l'étude des états de surface.

Ensuite, nous faisons le point des connaissances acquises sur la face (111) du silicium (tant d'un point de vue cristallographique qu'électronique) à l'époque où nous commençons nos travaux. Après avoir évoqué les règles de sélection dipolaire qui précisent la symétrie des états initiaux atteints en photoémission angulaire, nous décrivons les modèles cristallographiques proposés pour chaque type de reconstruction. Nous développons alors les résultats expérimentaux et théoriques dont notre étude est la suite logique.

Puis, nous procédons à la description des méthodes et des matériels d'expérimentation que nous avons mis en oeuvre pour réaliser nos travaux. Nous soulignons notamment les avantages du rayonnement synchrotron pour les études de surface.

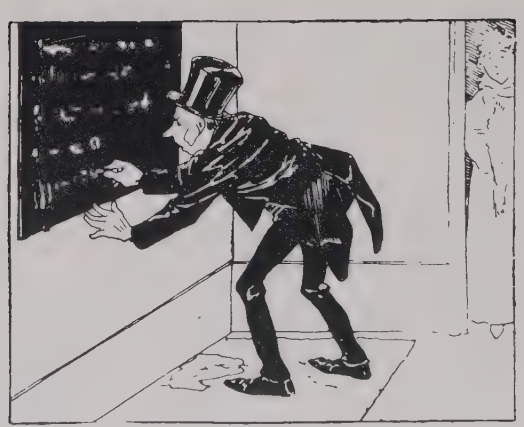
Nous rapportons alors les résultats concernant la structure électronique de la surface Si (111) clivée propre, d'une part pour la surstructure 2 x 1, d'autre part pour la surstructure 7 x 7. A chaque fois, nous mettons en évidence des états électroniques de surface et analysons leurs principales propriétés. Ainsi, leur structure de bande est discutée, compte tenu des récents développements expérimentaux et théoriques, en termes de modèles cristallographiques.

Enfin, la dernière partie est consacrée aux résultats obtenus sur les interfaces métal noble-silicium. Pour l'argent, puis pour l'or, nous exposons l'étude de la croissance faite à température ambiante, puis l'étude de l'influence de la température sur un dépôt d'une monocouche qui entraîne une restructuration de la surface, dite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Pour terminer, nous signalons un effet intéressant d'une forte exposition d'oxygène sur cette surstructure.

En conclusion, nous tentons de dégager une synthèse de l'ensemble de nos résultats et nous envisageons les prolongements qu'ils peuvent provoquer dans des domaines analogues ou voisins.

A - LES ETATS DE SURFACE ET LA PHOTOEMISSION

I. — Existence et nature des états de surface
II. — Principes de la photoémission
III. — Relation entre spectre de photoémission et structure électronique
Les premières théories
IV. — La photoémission angulaire



Cette partie est essentiellement consacrée à la photoémission. Toutefois, nous commençons par évoquer brièvement les premières prédictions théoriques liées à l'existence d'états spécifiques à la surface. Puis, nous rappelons les principes d'une expérience de photoémission, en insistant sur les processus de diffusion qui se reflètent dans un spectre de photoémission. Nous abordons ensuite quelques aspects des approches théoriques, liés au processus de photoémission, qui tentent d'établir la relation entre structure électronique et spectre de photoémission. Pour terminer, nous développons les principes de la photoémission angulaire, en insistant sur leurs applications à l'étude des états électroniques de surface.

I. – EXISTENCE ET NATURE DES ETATS DE SURFACE

Les états électroniques spécifiques à la surface ont été prédits par les théoriciens, il y a maintenant environ une cinquantaine d'années. Intuitivement déjà, leur existence peut se comprendre : on conçoit que la présence d'une surface entraîne de profondes perturbations au niveau des liaisons interatomiques. Les fonctions d'onde à la surface d'un solide doivent être de ce fait différentes de celles du volume.

TAMM [1,2] (1932) puis SCHOCKLEY [3] (1939) apportent une contribution marquante à ces premiers travaux théoriques [4]. Pour le cas d'une chaîne d'atomes semi-infinie, (voir appendice), TAMM montre dans un modèle de Kronig-Penney, que la discontinuité de potentiel au voisinage de la surface fait apparaître des états nouveaux qui ont des caractéristiques particulières. Ce sont des états localisés près de la surface, évanescents du fait de la perte de périodicité en bout de la chaîne et, ils sont situés entre les bandes permises de la structure de volume. C'est à SCHOCKLEY, [3] que semble revenir le concept "d'orbitale pendante". Les états qu'il prédit sont situés dans des bandes interdites ouvertes par des processus d'hybridation entre bandes liantes et antiliantes, qui ne peuvent se croiser. Cet auteur met l'accent, dès cette époque, sur la corrélation qui existe entre états de surface et symétrie cristalline. Il signale l'importance des liaisons rompues. Il souligne également le lien entre états de surface et propriétés chimiques.

En termes de fonctions d'onde, on s'accorde généralement pour définir un état de surface, comme un état électronique dont la probabilité de présence est maximale en surface et pratiquement nulle dans le solide et dans le vide. Néanmoins, la terminologie diffère quelque peu selon sa localisation par rapport aux bandes permises du volume. Ainsi, schématiquement

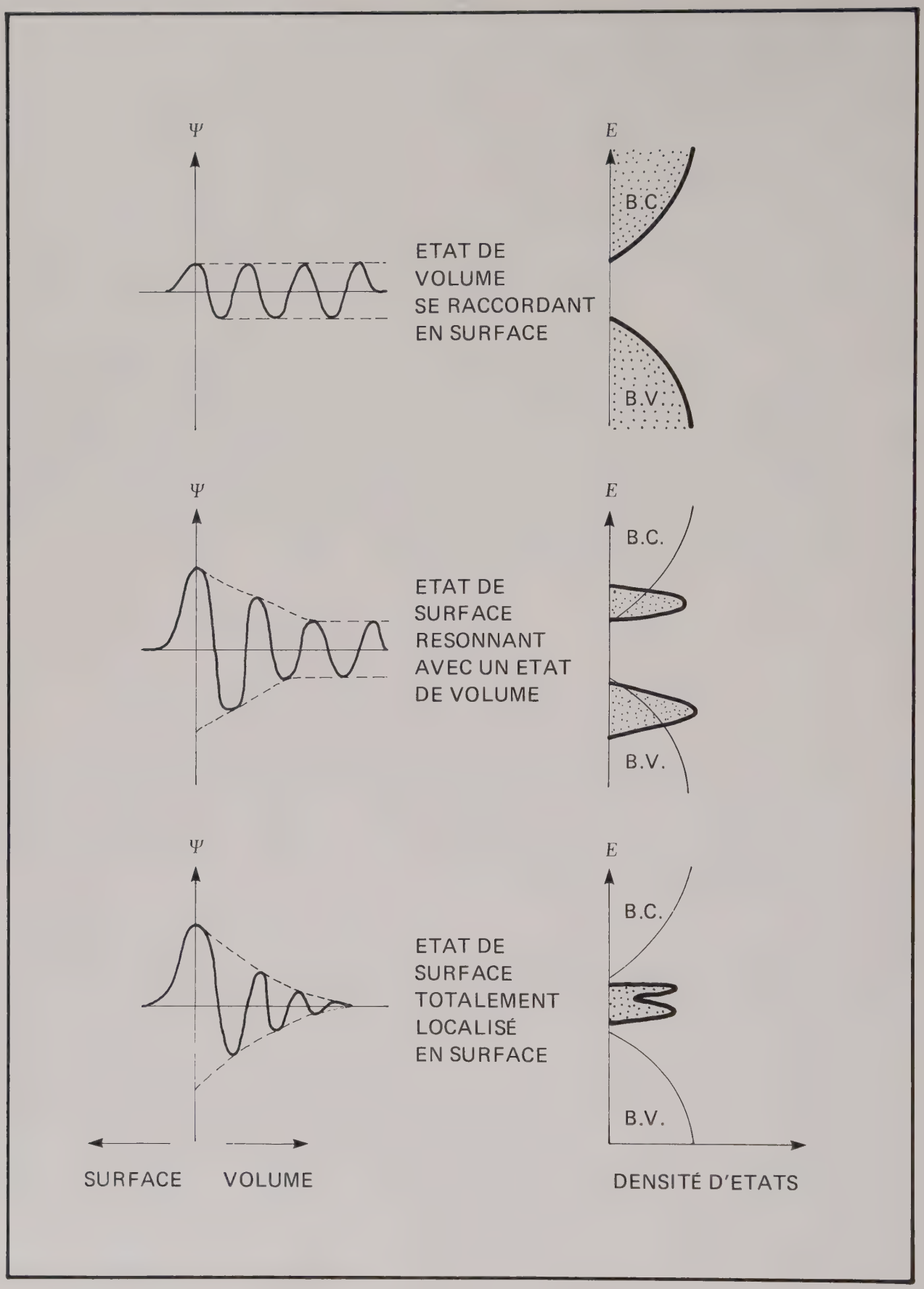


Figure 1 : Etats électroniques et leurs fonctions d'onde en présence d'une surface.

deux cas peuvent se présenter (figure 1) :

- d'une part, on parle volontiers de ***résonnance de surface*** ou d'état de surface résonnant avec un état de volume, quand l'énergie de cet état est située dans une bande permise de volume. L'amplitude de la fonction d'onde correspondante est importante en surface et a une décroissance très lente dans le volume (sur plusieurs dizaines de couches).

- d'autre part, l'énergie d'un ''vrai'' ***état de surface*** se trouve dans une bande interdite de volume. La fonction d'onde associée est très localisée sur les dernières couches atomiques et, son amplitude décroît exponentiellement de part et d'autre de la surface.

Quelle que soit leur position par rapport aux bandes du volume, ces états de surface sont qualifiés d'intrinsèques puisqu'ils proviennent de la surface elle-même, supposée idéale. Ces états intrinsèques peuvent se rencontrer également si la surface n'est plus celle extrapolée du volume, dans le cas par exemple de l'existence d'un réarrangement superficiel (relaxation, reconstruction) ou, de la présence de défauts (impuretés et défauts structuraux de volume, défauts liés au mode d'obtention de la surface). Enfin, doivent être pris en compte des états de surface de nature extrinsèque cette fois, liés à la présence d'atomes étrangers.

L'existence et la nature des états de surface intimement liés à la chimie de la surface vont jouer un rôle important dans les propriétés électroniques au voisinage de la surface d'un semiconducteur.

II. – PRINCIPES DE LA PHOTOEMISSION

La photoémission est une technique très bien adaptée à l'étude des états de surface. Nous nous proposons d'en rappeler quelques principes.

1. – PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE DE PHOTOEMISSION

Une expérience de photoémission consiste à exciter par un rayonnement monochromatique d'énergie $h\nu$ suffisante, les électrons d'un solide et à recueillir ceux qui, après diffusion vers la surface, ont l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel de surface et s'échapper dans le vide (figure 2). Dans des conditions géométriques d'analyse données, la connaissance de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de revenir aux propriétés électroniques intrinsèques du matériau. En effet, dans une approximation de particules indépendantes, la conservation de l'énergie au cours du processus de photoémission s'écrit pour un semiconducteur :

$$h\nu = E_C - E_i - W$$

E_i : énergie de liaison de l'électron avant excitation repérée par rapport au niveau de Fermi E_F ($E_i < 0$)

W : travail de sortie du solide repéré par rapport au niveau du vide E_{NV} ($W < 0$)

E_C : énergie cinétique du photoélectron repérée par rapport au niveau du vide E_{NV} ($E_C \geqslant 0$)

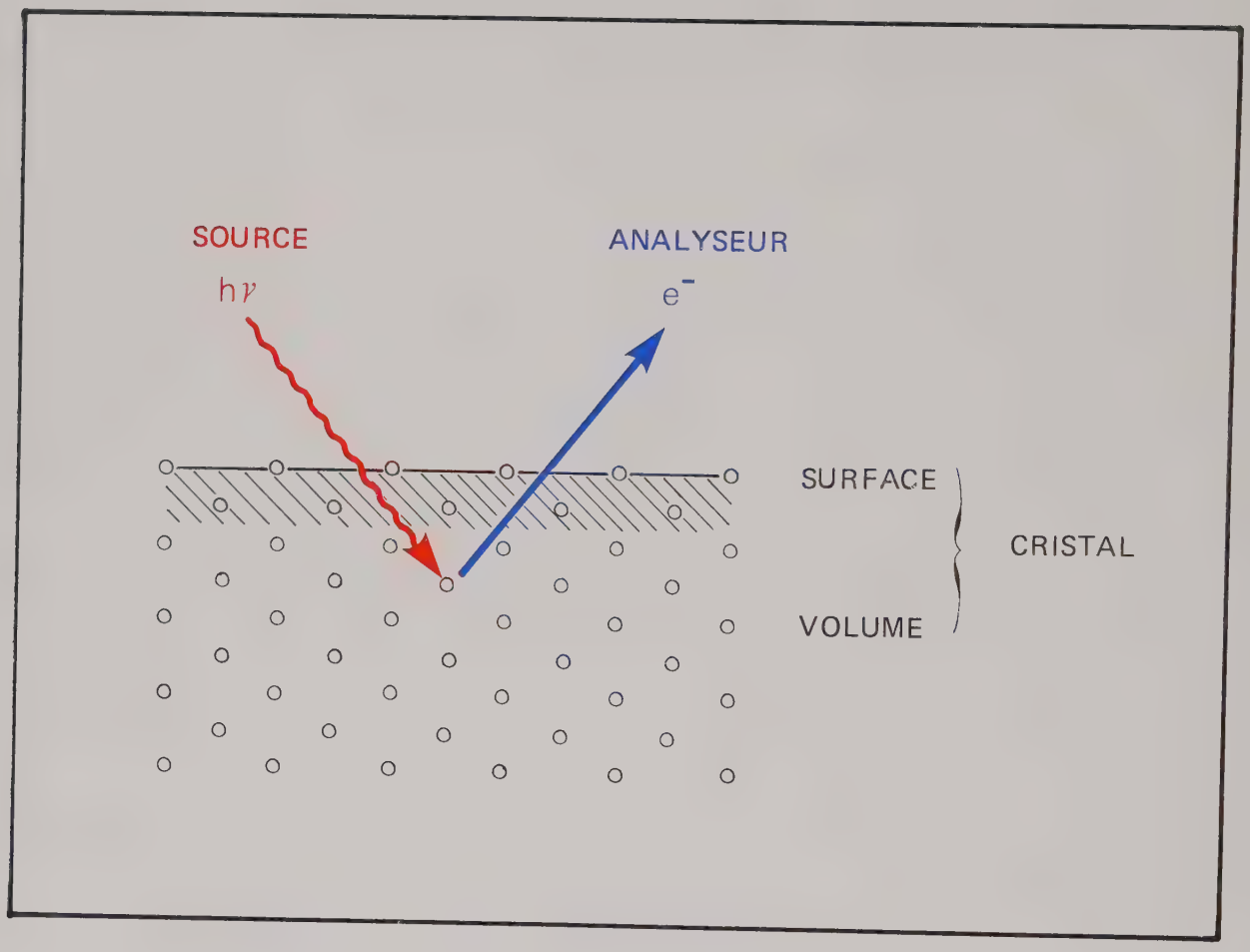


Figure 2 : Principe d'une expérience de photoémission

Dans un tel processus, l'énergie d'excitation $h\nu$ nécessaire est au moins égale au travail de sortie W et on voit que seuls les électrons qui auront une énergie supérieure au niveau du vide pourront quitter le solide et être analysés. Théoriquement, la mesure de l'énergie cinétique à $h\nu$ donnée, donne donc l'énergie de liaison de l'électron avant qu'il ne soit excité (figure 3). L'analyse énergétique peut se faire en intégrant tous les photoélectrons dans le demi-espace où ils sont émis, ou en sélectionnant un angle solide (ou une direction) particulier. Dans le premier cas, il s'agit d'une expérience de photoémission intégrée ou globale. Dans le deuxième cas, on réalise une expérience de photoémission angulaire, qui va permettre d'obtenir l'énergie de liaison des différents niveaux d'énergie, suivant les différentes directions de symétrie de la zone de Brillouin.

2. – PROCESSUS DE DIFFUSION ET SPECTRE DE PHOTOEMISSION

Les intéractions électron-électron et électron-phonon sont les deux principaux processus de diffusion dont nous allons discuter qualitativement l'influence sur les courbes expérimentales :

- *diffusion électron-électron* : dans une expérience de photoémission, l'électron photoexcité dans la bande de conduction va entrer en collision surtout avec les autres électrons, et dans le cas de semiconducteurs essentiellement avec les électrons de la bande de valence. C'est le processus de diffusion dominant : il dépend fortement de l'énergie. Le libre parcours moyen de diffusion électron-électron l_{ee} diminue en effet rapidement quand l'énergie cinétique augmente jusqu'à des valeurs proches d'une centaine d'eV. Dans ces collisions, les pertes d'énergie peuvent être très importantes. Ainsi, pour un semiconducteur, ces pertes seront au moins égales à l'énergie de la bande interdite et généralement de l'ordre de quelques eV. Ces électrons diffusés sont responsables de la déformation de la partie basse énergie des spectres expérimentaux. Un autre processus de diffusion électron-électron, l'effet AUGER, donne lieu à des pics dans les courbes de photoémission (quand $h\gamma$ atteint un niveau de coeur). Il provoque aussi un élargissement des structures de la bande de valence quand on s'éloigne du niveau de Fermi.

- *diffusion électron-phonon* : dans une collision électron-phonon, l'électron peut perdre de l'énergie (création d'un phonon) ou gagner de l'énergie (destruction d'un phonon). Compte tenu des probabilités des deux évènements, l'électron subit en moyenne une perte d'énergie, en l'occurence assez faible, de l'ordre de grandeur de l'énergie des phonons, soit quelques centièmes d'eV. Pour le silicum, la perte moyenne d'énergie par collision sera d'environ 0,05 eV. Ce mécanisme de diffusion ne modifie que très faiblement l'allure générale d'une courbe de distribution énergétique. Il se traduit tout au plus par un élargissement des structures. Il est néanmoins prépondérant près du seuil de photoémission, où les électrons excités à faible énergie s'échappent dans le vide, sans avoir subi de diffusion électron-électron.

Donc, un spectre expérimental de photoémission ne reflète pas la densité d'états du cristal (figure 3). Pour une énergie $h\nu$ donnée, il regroupe tous les électrons photoémis à l'énergie E, c'est-à-dire à la fois ceux qui ont atteint la surface sans être diffusés, mais aussi ceux qui ont été excités à une énergie supérieure puis diffusés à l'énergie E. Les premiers sont désignés sous le terme d'électrons élastiques ou primaires. Ils conservent l'information sur la structure électronique et sont responsables des structures observées dans les courbes de distribution énergétique. La contribution des électrons diffusés ou secondaires se traduit expérimentalement par l'existence près du seuil d'un large pic asymétrique sur le flanc duquel de faibles structures peuvent émerger. Si sa position est indépendante de l'énergie d'excitation $h\nu$, en

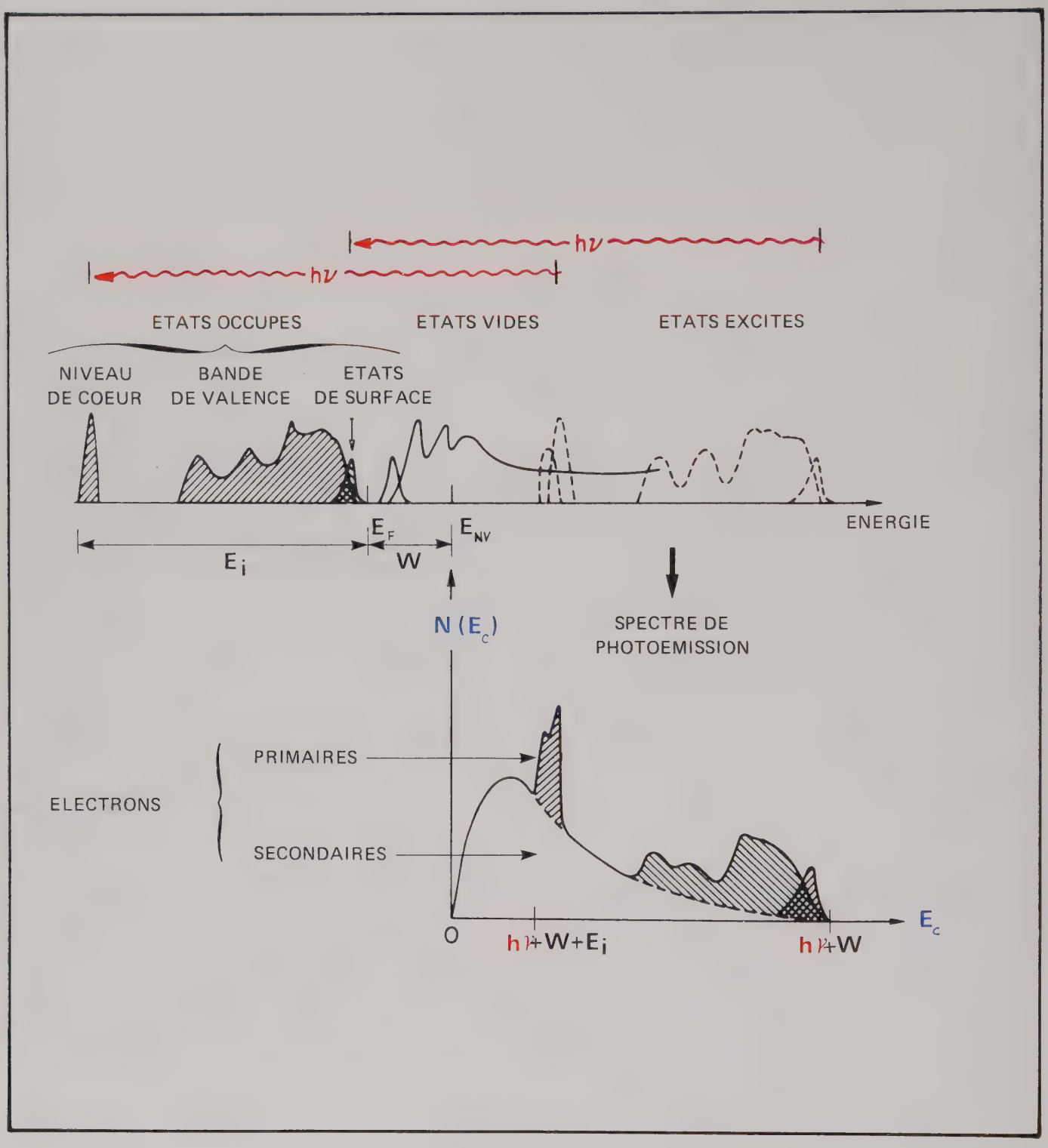


Figure 3 : Structure électronique et spectre de photoémission ($E_i < 0$; $W<0$)

revanche, son amplitude augmente avec h ν . Le fond continu qui en résulte, peut être soustrait pour faciliter l'observation de l'émission des électrons primaires.

III. – RELATION ENTRE SPECTRE DE PHOTOEMISSION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE : LES PREMIERES THEORIES

1. – INTRODUCTION

On conçoit que la photoémission puisse constituer une bonne sonde considérée comme non destructive, pour obtenir des informations sur la structure électronique d'un solide. Il n'en demeure pas moins que l'une des principales difficultés est d'établir le lien entre spectre expérimental et propriétés intrinsèques du cristal et d'identifier les contributions provenant du volume et de la surface.

Historiquement, les premières théories de l'effet photoélectrique se développèrent en accordant un rôle prépondérant à la surface. Puis, distinction [5] fut faite entre surface [6,7] et volume [8-14], ce qui conduisit progressivement les théoriciens à s'intéresser principalement au processus de volume. Celui-ci a été décrit dans le détail par le, maintenant, très célèbre modèle, dit "à 3 étapes" [11-14], dont nous résumons les points essentiels. Ce rappel nous parait justifié car, dans de très nombreux cas, ce modèle est apparu parfaitement valide dans l'interprétation des spectres expérimentaux. La première théorie traitant de la distribution angulaire des photoélectrons date de l'année 1970 [15]. Cette époque coïncide avec le début du développement de théories plus microscopiques [16-22]. Mais généralement, leur complexité ne séparait pas les effets de volume et ceux de surface. En revanche, FEIBELMAN et EASTMAN[23] ont montré quels sont les domaines spectraux plus favorables à l'observation d'effets de surface et nous rappelons brièvement le formalisme et les principaux résultats de leur approche.

2. – LE MODELE A 3 ETAPES

a - Approche phénomènologique

Ce modèle [11-14] a permis d'interpréter les premiers travaux expérimentaux en photoémission intégrée sur les métaux [12,13,24] et sur les semiconducteurs [25-27]. Le processus de photoémission se décompose en :

- *une excitation par une radiation h ν d'un électron* d'un état occupé vers un état vide situé au-dessus du niveau du vide. Pour les semiconducteurs, il s'agit d'une transition optique entre états de valence et états de conduction.

- *le transport de l'électron photoexcité* vers la surface avec tous les phénomènes de diffusion que cela implique (diffusions électron-électron, électron-phonon . . .).

- *l'interaction de l'électron photoexcité avec la surface* et franchissement de la barrière de potentiel en tenant éventuellement compte des diffusions électron- état de surface, électron-défaut.

Pour tenir compte des processus de diffusion inélastique, on peut écrire phénoménologiquement pour la distribution énergétique totale N (E,h ν) des électrons photoémis à l'énergie E par une radiation h ν :

$$N(E, h\nu) = N_P(E, h\nu) + N_S(E, h\nu) \qquad (2)$$

N_P $(E, h\nu)$ regroupe les électrons primaires qui s'échappent sans être diffusés

N_S $(E, h\nu)$ représente la contribution des électrons secondaires diffusés inélastiquement.

Pour obtenir des informations sur la structure électronique du matériau, c'est donc à la distribution des électrons primaires que nous allons nous intéresser. Dans le cadre du modèle à 3 étapes, elle s'exprime sous forme d'un produit d'une distribution d'électrons photoexcités $P(E, h\nu)$ par une fonction de transport $T(E)$ et une fonction d'échappement $D(E)$:

$$N_P(E, h\nu) = P(E, h\nu) \times T(E) \times D(E) \qquad (3)$$

On constate que l'information recherchée est contenue essentiellement dans la distribution $P(E, h\nu)$. Celle-ci, en effet, n'est que faiblement perturbée par les distributions $T(E)$ et $D(E)$ lentement variables, si on se limite à une zone restreinte dans le domaine des faibles énergies, et si on considère une distribution isotrope des électrons à l'intérieur du solide.

b - Traitement quantique

Le calcul de $P(E, h\nu)$ se fait par le traitement quantique de l'excitation optique de volume, qui couple des états occupés $|i\rangle$ et des états vides $|f\rangle$ caractérisés respectivement par les énergies E_i et E_f.

L'intéraction électron-photon s'exprime dans l'approximation dipolaire (on néglige le vecteur d'onde du photon) par l'hamiltonien d'interaction :

$$H = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \qquad (4)$$

$\vec{p}$: opérateur moment de l'électron.

$\vec{A}$: potentiel vecteur du champ électromagnétique des photons

$\vec{A} = A \cdot \vec{u}$; $\vec{u}$: vecteur unitaire du potentiel vecteur

Pour rendre compte de l'évolution des positions des structures avec $h\nu$ dans les courbes expérimentales, il a été nécessaire d'introduire deux types de transitions optiques. Elles peuvent être, soit ***directes*** si le vecteur d'onde $\vec{k}$ du cristal est conservé dans un schéma de zone réduite, soit ***indirectes*** pour lesquelles une interaction avec les phonons peut intervenir et si $\vec{k}$ n'est plus un bon nombre quantique.

- Dans le cas des ***transitions directes***, les états électroniques $|i\rangle$ et $|f\rangle$ du système sont décrits à partir de fonctions de Bloch à un électron. Pour les semiconducteurs, ces couplages électron-photon se traduisent par des transitions bande de valence-bande de conduction mais aussi par des transitions à partir d'états localisés en surface. $P_{direct}(E, h\nu)$ s'exprime par :

$$P_{direct}(E, h\nu) \simeq \sum_{if} \int d^3k \, |\langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta\left[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu\right] \delta\left[E_f(\vec{k}) - E\right] \qquad (5)$$

Si on suppose que l'élément de matrice dipolaire $M = \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | i \rangle$ est constant, $P_{direct}(E, h\nu)$ se réduit à la distribution énergétique de la densité d'état dite

conjointe, grandeur qui ressort du calcul des constantes optiques pour l'interprétation des expériences de réflectivité. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'essentiel de l'information dans le modèle à 3 étapes est contenu dans le premier processus d'excitation optique. En tenant compte du fait que les deux fonctions δ définissent chacune une surface d'énergie dans l'espace des $\vec{k}$, $P_{direct}(E, h\nu)$ s'écrit sous forme d'une intégrale sur l'intersection des deux surfaces $I_{\vec{k}} = S^1_{\vec{k}} \wedge S^2_{\vec{k}}$:

$$P_{direct}(E, h\nu) \simeq \sum_{i,f} \int_{I_{\vec{k}}} \frac{dI_{\vec{k}}}{\vec{\nabla}_{\vec{k}}(E_f - E_i)\ \vec{\nabla}_{\vec{k}} E} \qquad (6)$$

La distribution énergétique des électrons photoexcités dépend donc, sous une forme intégrale, à la fois de la densité d'états conjointe et de la densité d'états finals pour certains points dans l'espace réciproque et, ne peut être reliée directement à la structure électronique du solide. Les singularités du dénominateur donnent les positions des structures qui dépendent fortement de l'énergie d'excitation $h\nu$: l'apparition et la disparition des structures ainsi que la nature du déplacement caractérisent le modèle de transitions directes. L'intensité des pics dans $N(E, h\nu)$, quant à elle, se trouve modulée de façon indéterminée, par l'élément de matrice (qui, en réalité, dépend de $\vec{k}$) et par les termes de transport et d'échappement.

- Par ailleurs, l'expérience a montré que des structures, dont la position en énergie ne varie pas avec $h\nu$, sont observables. Cela permet de supposer l'existence de ***transitions indirectes*** n'impliquant plus de règle de sélection sur le vecteur d'onde. Les états électroniques peuvent, soit ne plus être des fonctions de Bloch, soit rester des fonctions de Bloch en introduisant des perturbations supplémentaires qui suppriment la conservation du vecteur d'onde. Le traitement en perturbation se fera donc à un ordre supérieur. Dans le cas de transitions indirectes, le calcul donne une nouvelle expression pour la distribution des électrons photoexcités :

$$P_{indirect}(E, h\nu) \simeq \sum_{if} \int d^3k_i\ d^3k_f\ M^2 \times \delta\left[E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - h\nu\right] \times \delta\left[E_f(\vec{k}_f) - E\right]$$

$$\simeq \sum_i \int d^3k_i \delta\left[E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - h\nu\right] \times \sum_f \int d^3k_f \delta\left[E_f(\vec{k}_f) - E\right] \times M^2 \qquad (7)$$

Cela est le produit des densités d'états initiaux N_i (à l'énergie $E - h\nu$) et finals N_f (à l'énergie E) modulé par le poids statistique des éléments de matrice qui ne vont dépendre que des énergies des états initiaux et finals :

$$P_{indirect}(E, h\nu) \simeq M^2\ N_i(E - h\nu)\ N_f(E) \qquad (8)$$

Les transitions indirectes, qui peuvent être induites soit par les phonons, soit par des défauts, donnent des structures dont les positions énergétiques ne varient pas avec $h\nu$. Ces transitions peuvent se superposer aux spectres de transitions directes. Il ne faut toutefois pas les confondre avec les états de surface qui présentent également des énergies de liaison constantes. La distinction est alors possible grâce à la sensibilité des états de surface à l'adsorption de gaz. Enfin, les corrélations électroniques sont également à l'origine de structures dont la position énergétique est invariante avec $h\nu$.

En résumé, dans ce modèle à 3 étapes, chaque processus est traité de façon indépendante et successive dans une approche phénomènologique où la photoémission est considérée globalement comme un processus de volume. Cette décomposition ne constitue qu'une première approximation. On conçoit que les différentes étapes sont corrélées et que la contribution de surface est à considérer.

3. – MODELES A UNE ETAPE

Des théories plus réalistes ont donc vu naturellement le jour pour traiter la photoémission comme un seul processus. Ces modèles dits "modèles à une étape" tiennent compte dans un formalisme microscopique de tous les effets de diffusion inélastique et de la présence de la surface.

a - Champ d'application de la photoémission

On peut s'inspirer de l'idée de CAROLI et al [19] et de résultats expérimentaux plus récents pour distinguer trois domaines d'énergie suivant les valeurs prises par l'énergie cinétique E_C du photoélectron :

- ***photoémission dans le visible et l'ultraviolet proche*** : $4 \leqslant E_C \lesssim 10$ eV. Les courbes de distribution énergétique sont constituées essentiellement d'électrons élastiques et d'électrons ayant subi des pertes sur des phonons. Les libres parcours moyens de diffusion inélastique électron-électron l_{ee} ($\simeq$ quelques dizaines d'Å) et électron-phonon l_{ph} sont du même ordre de grandeur. La contribution due à la surface est donc faible. Les structures observées peuvent refléter les singularités de la densité d'états conjointe.

- ***photoémission dans l'ultraviolet lointain*** : $20 \leqslant E_C \leqslant 100$ eV ***ou régime UPS.*** l_{ee} diminue rapidement quand E_C augmente (quelques distances interatomiques vers 40 eV). Parallèlement l_{ph} croit lentement avec E_C et on constate que $l_{ee} \leqslant l_{ph}$. Du fait des faibles valeurs prises par l_{ee}, le poids des états de surface devient prépondérant. La partie élastique des courbes va refléter la densité des états initiaux près de la surface. C'est donc un domaine intéressant pour l'étude des propriétés de surface.

- ***photoémission dans le domaine des rayons X mous*** : $E_C \simeq 1$ k eV ***ou régime XPS*** .l_{ee} (de l'ordre d'une cinquantaine d'Å) est limité par la diffusion électron-électron. Le poids des états de surface devient négligeable. Les courbes reproduisent la densité d'états initiaux du solide. C'est le domaine où le modèle à 3 étapes demeure valide car les effets d'états finals sont en général négligeables.

En résumé, les domaines de l'UV lointain et des X mous renseignent sur les densités d'états occupés du cristal respectivement de surface et de volume. Mais cette classification demeure quelque peu rigide. En UPS, les effets de surface sont souvent mêlés à d'importants effets de volume et en XPS l'influence de la surface ne peut être considérée comme totalement négligeable. Enfin, nous verrons que le poids des états de surface est maximum pour des énergies d'environ 50 eV pour la surface Si (111).

b - Quelques aspects des modèles à une étape

Dans le domaine d'énergie 30-100 eV, (celle utilisée dans l'étude décrite dans cette thèse), le libre parcours moyen de diffusion électron-électron est faible, du fait des fortes intéractions existant entre électrons photoexcités et électrons du cristal. Le processus de photoémis-

sion par sa complexité apparaît difficile à traiter dans un modèle à particules indépendantes. Néanmoins, la difficulté d'introduire des effets à N corps impose des approximations à un électron dans le traitement théorique. Le système non perturbé est donc décrit par l'hamiltonien à un électron :

$$H_o = p^2 + V(\vec{r}) \qquad (9)$$

où $V(\vec{r})$ est un potentiel self-consistant incluant l'existence d'une surface et écranté par certains effets inélastiques. L'hamiltonien d'intéraction s'exprime dans l'approximation dipolaire par :

$$H' = \vec{A}(\vec{r}).\vec{p} + \vec{p}.\vec{A}(\vec{r}) \qquad (10)$$

Le courant photoélectrique émis dans une direction donnée s'écrit :

$$J(\vec{R}, E, h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{e}{mc}\right)^2 \sum_i |M_{fi}|^2 \delta(E - E_i - h\nu) \qquad (11)$$

où la fonction δ assure la conservation de l'énergie.

M_{fi} est l'élément de matrice $\langle f|\vec{A}.\vec{p} + \vec{p}.\vec{A}|i\rangle$ de la transition optique entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$. Il ressort des calculs de propriétés optiques dans les solides [14] que :

- le terme $\vec{p}.\vec{A}$ décrit la contribution spécifique de la surface. En effet, $\vec{p}.\vec{A} = 0$ dans le cas d'un milieu uniforme où la constante diélectrique ϵ est constante ($\vec{\nabla}.\vec{A} = 0$).
  $\vec{p}.\vec{A} \neq 0$ au voisinage d'une interface ou d'une interface où ϵ peut subir des variations importantes ($\vec{\nabla}.\vec{A} = \frac{C}{\epsilon\omega}\vec{E}.\vec{\nabla}\epsilon$)
- le terme $\vec{A}.\vec{p}$, en revanche, décrit à la fois les propriétés de surface et de volume. On introduit ainsi un potentiel efficace égal à la somme d'un terme de volume V_B et d'un terme de surface V_S

On montre [28] alors que l'élément de matrice M_{fi} total apparaît sous la forme :

$$M_{fi} = \frac{-i}{\omega}\left[\langle f|\vec{A}.\vec{\nabla}V_B|i\rangle + \langle f|\vec{A}.\vec{\nabla}V_S|i\rangle\right] - i\hbar\langle f|\frac{\delta\vec{A}}{\delta z}|i\rangle \qquad (12)$$

Le dernier terme représente l'effet de surface lié à la dépendance spatiale de $\vec{A}$ dans la direction normale à la surface. On voit que l'émission de surface est favorisée, si $\vec{A}$ est dirigée suivant la normale à la surface, car dans ce cas $\delta\vec{A}/\delta z$ est maximum. Dans le cas contraire, si $\vec{A}$ est parallèle à la surface, $\delta\vec{A}/\delta z$ devient nulle.

Les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ décrivent respectivement l'électron lié avant excitation, et l'électron photoémis vu par le collecteur. Comme les fonctions d'onde correspondantes sont solutions de l'équation de Schrödinger du système non perturbé, $|i\rangle$ ne sera plus une fonction de Bloch. En effet, le potentiel V(r) du système n'est plus périodique dans la direction normale oz. Toutefois, il conserve la symétrie du cristal dans le plan xy et les fonctions d'onde peuvent s'écrire sous la forme d'ondes de Bloch bidimensionnelles

$$\Psi_{\substack{i \\ ou \\ f}}(\vec{k}, \vec{r}) = \exp(i\vec{k}_{//}\vec{r}_{//})\,\Phi_{\substack{i \\ ou \\ f}}(\vec{k}, \vec{r}) \qquad (13)$$

La conservation de Ψ à l'interface solide-vide a pour conséquence la conservation de la compo-

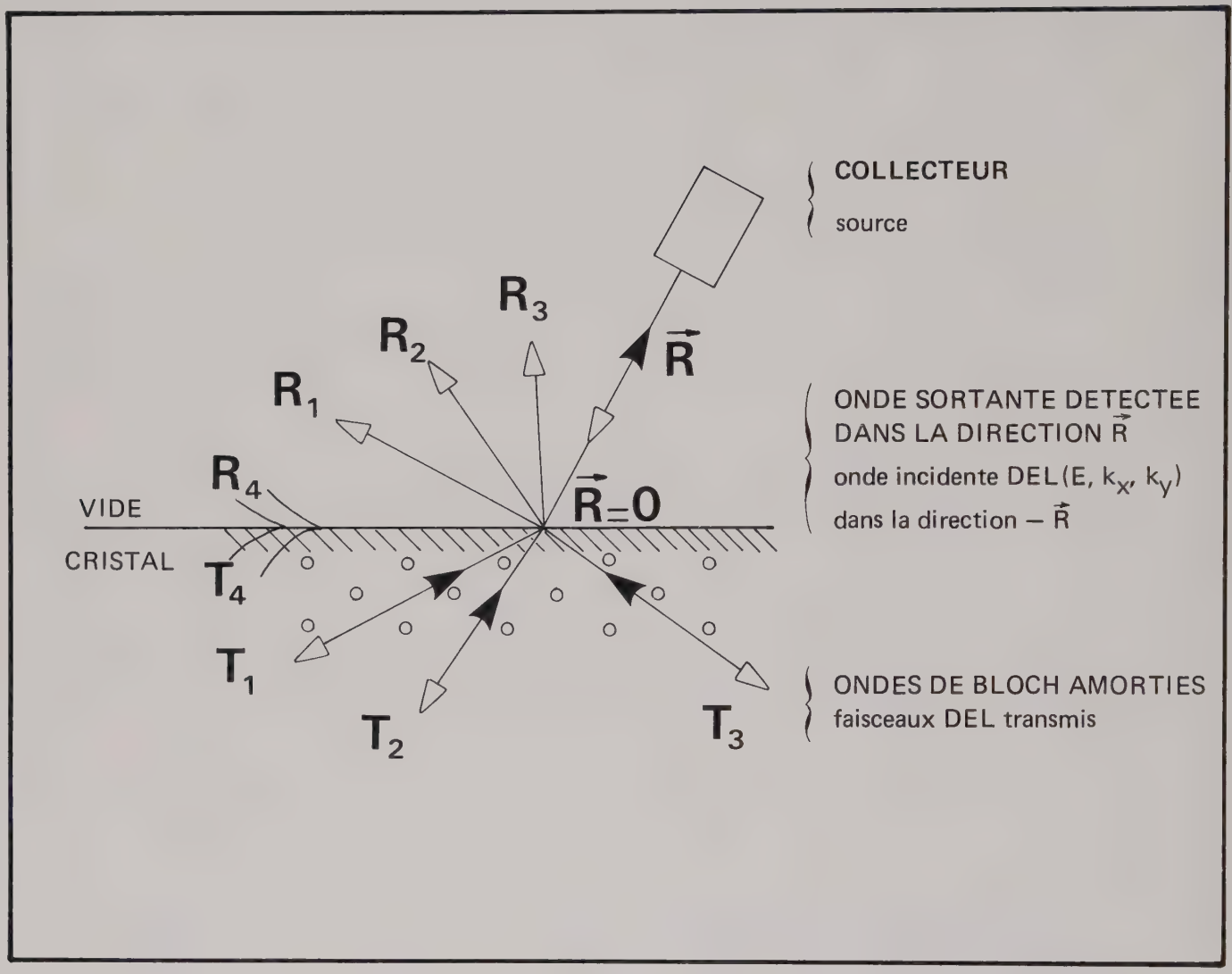


Figure 4 : Description du processus de photoémission comme un processus de DEL inversé dans le temps.

sante parallèle à la surface du vecteur d'onde à un vecteur du réseau réciproque de surface près.

$$\vec{k}_{//}^{ext} = \vec{k}_{//}^{int} + \vec{G}_s \qquad (14)$$

Cette règle de sélection impose bien sûr une surface idéale, c'est-à-dire extrapolée du volume et exempte de défauts.

Cela posé, l'état initial (niveau atomique ou de bande) est décrit par une fonction d'onde qui se propage dans le cristal et se raccorde à des ondes évanescentes dans le vide.

Dans la description de la fonction d'onde dans l'état final $|f>$, les étapes 2 et 3 du modèle à 3 étapes sont prises en compte : à savoir le transport de l'électron photoexcité vers la surface incluant les effets d'amortissement dus aux processus de diffusion, ainsi que le franchissement de la surface et la propagation dans le vide. Au niveau du collecteur, l'état final peut être représenté par une onde plane. Dans le cristal, le formalisme le plus souvent utilisé est emprunté à la diffraction d'électrons lents. [6,15,23] En DEL, l'onde plane incidente donne naissance à des ondes planes réfléchies dans le vide, avec de chaque côté de la surface des ondes évanescentes (figure 4). Alors qu'en DEL, on s'intéresse à la partie réfléchie, en photoémission, on considère la partie transmise, représentant les ondes de Bloch amorties qui contribuent au courant collecté dans la direction du faisceau DEL incident. Le processus de photoémission apparaît comme un processus DEL inversé dans le temps, la vitesse des électrons incidents de la DEL étant opposée à celle des photoélectrons collectés. L'expression de la fonction d'onde dans l'état final, sous la forme d'un paquet d'ondes construit à partir d'ondes de Bloch, reflète bien l'itinéraire de l'électron photoexcité :

$$\Phi_f (\vec{k}, \vec{r}, E) = \sum_n T_n (E) \exp (i\vec{k}_\perp \vec{z}) f_n (\vec{r}, \vec{k}_{//}, E) \qquad (15)$$

Cela illustre la différence essentielle avec le modèle à 3 étapes où l'état final est décrit par une simple onde de Bloch. A présent, le raccordement à la surface intervient.

L'amortissement de l'électron dans le cristal, c'est-à-dire les effets à N corps, est pris en compte, soit par l'utilisation d'un potentiel complexe [20], soit par l'introduction d'une partie imaginaire $k_\perp^i$ dans la composante normale à la surface du vecteur d'onde [23] $k_\perp^i$ est relié au libre parcours moyen de diffusion électron-électron l_{ee} par la relation :

$$l_{ee} = \frac{1}{k_\perp^i}$$

$(k_\perp^i)^{-1}$ définissant la longueur d'atténuation de la fonction d'onde dans l'état final. L'interprétation des spectres s'articule autour des valeurs prises par ce paramètre. Il permet de raccorder les modèles à 3 étapes et à 1 étape. Deux régimes extrêmes sont à distinguer selon la valeur de $k_\perp^{-1}$:

- *le régime de faible atténuation* correspondant à des libres parcours moyens nettement supérieurs à la distance $d_\perp$ entre plans. Pour de faibles énergies d'excitations, la courbe de distribution énergétique à partir d'échantillons polycristallins reflète la densité d'état conjointe, tandis que les spectres de monocristaux résolus angulairement montrent des pics fins dont la largeur est inversement proportionnelle à l_{ee}. Dans ces deux cas, la forme des structures est gouvernée par la conservation de $\vec{k}$ au sein de la structure de bandes de volume (transitions directes). On parle d'ailleurs de régime "structure de bandes". Le modèle à 3 étapes y demeure une bonne approximation. Si $\vec{k}$ n'est plus conservé, (transitions non directes), l'interprétation se fait alors en termes de densités d'états initiaux.

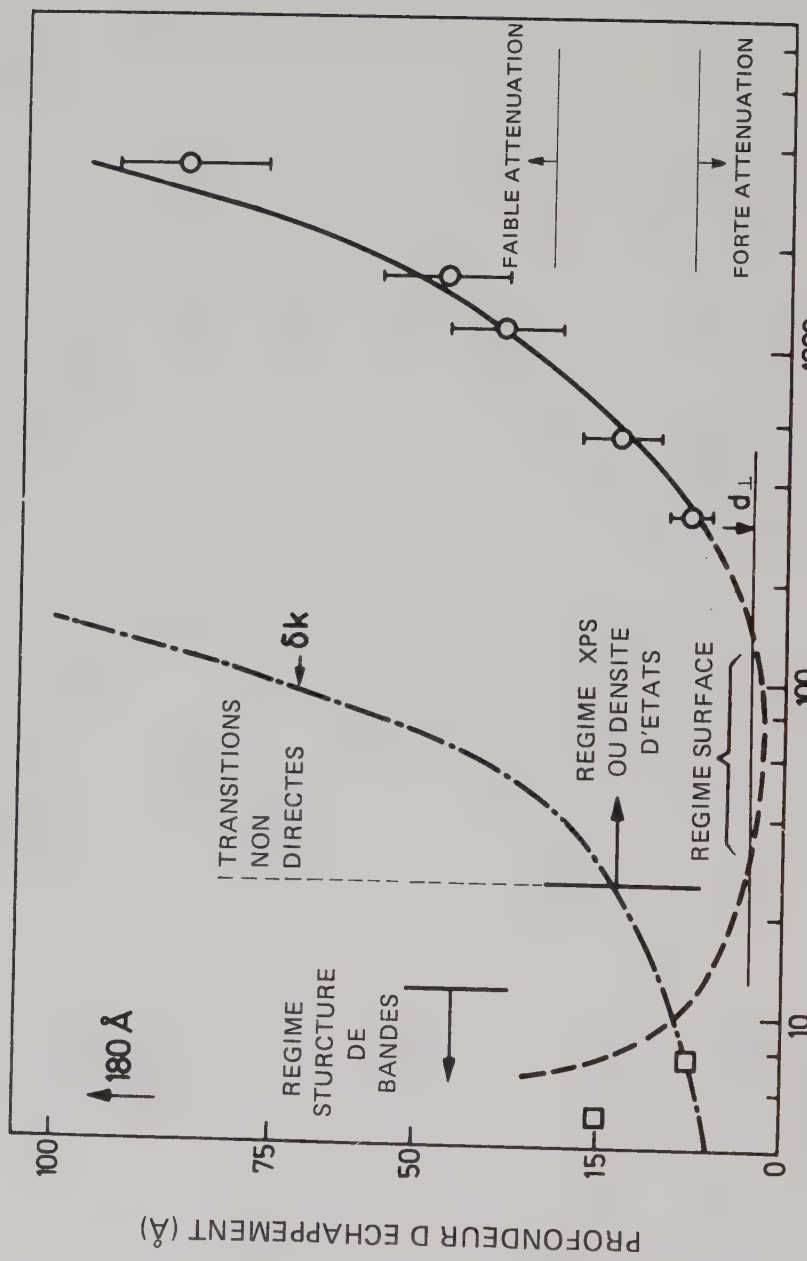


Figure 5 : Profondeur d'échappement des photoélectrons dans le silicium en fonction de leur énergie cinétique (référence 29)

- *le régime de forte atténuation* ($l_{ee} \simeq d_{\perp}$) de la fonction d'onde dans l'état final, qui se révèle celui spécifique de la surface. En supposant qu'une description à une particule reste valable, malgré les fortes interactions électron-électron, le spectre renseigne sur la densité locale des états initiaux près de la surface. A plus haute énergie de photons, on parle donc souvent de régime "densité d'état".

La figure 5 résume la situation dans le cas du silicium [29].

En conclusion, un spectre de photoémission renseigne essentiellement sur la densité d'états initiaux puisque l'expression (11) est une somme sur tous les états initiaux occupés du solide. Les pics de la distribution énergétique mesurée seront les pics de la densité d'états occupés. Leur intensité sera modulée par le carré de l'élément de matrice. Suivant l'énergie d'excitation, il faudra éventuellement considérer les effets d'états finals.

Pour l'étude de la photoémission de surface du silicium, il apparaît indispensable de travailler dans une gamme bien déterminée d'énergie de photons. Son extension d'environ 20-100 eV correspond à un libre parcours moyen de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Dans cette zone, on peut s'affranchir de l'indétermination sur $k_{\perp}$. Le spectre renseigne donc sur la densité d'états occupés de surface. Plus précisément, la variation de la position des pics donne des informations sur la structure de bande de surface. On peut également s'intéresser à la variation d'intensité des structures. En ce cas, c'est sur sa fonction d'onde par l'intermédiaire de l'élément de matrice de la transition optique, que l'on obtient des renseignements.

IV. – LA PHOTOEMISSION ANGULAIRE

Dans ce chapitre, notre objectif est de montrer le double intérêt de la photoémission angulaire à savoir :

- la détermination de la structure de bande de volume des solides $E(\vec{k})$.

- la mise en évidence des états de surface

1. – PRINCIPE ET EQUATIONS

Nous indiquons tout d'abord, sur la figure 6, les notations utilisées dans nos expériences de photoémission angulaire où le plan d'analyse est confondu avec le plan d'incidence. La surface de l'échantillon se trouve dans le plan xy. La lumière incidente $h\nu$ fait un angle α avec la normale oz la surface. L'analyse des électrons photoémis est caractérisée par l'angle polaire θ entre la normale oz et la direction d'analyse et par l'angle azimuthal φ entre la projection de la direction d'analyse sur le plan de surface et l'axe ox.

Rappelons qu'en photoémission angulaire, l'expérimentateur recueille principalement deux informations sur l'électron photoémis : son énergie cinétique E_C et sa direction de propagation (θ, φ). Elles le renseignent sur le vecteur d'onde $\vec{k}^{ext}$ à l'extérieur du cristal. Dans quelle mesure est-il possible de remonter à la connaissance de l'énergie et du vecteur d'onde de l'électron à l'intérieur du cristal, c'est-à-dire comment peut-on déterminer la relation de dispersion E_i $(\vec{k}^{int})$ de l'état initial, autrement dit la structure de bande du matériau ?

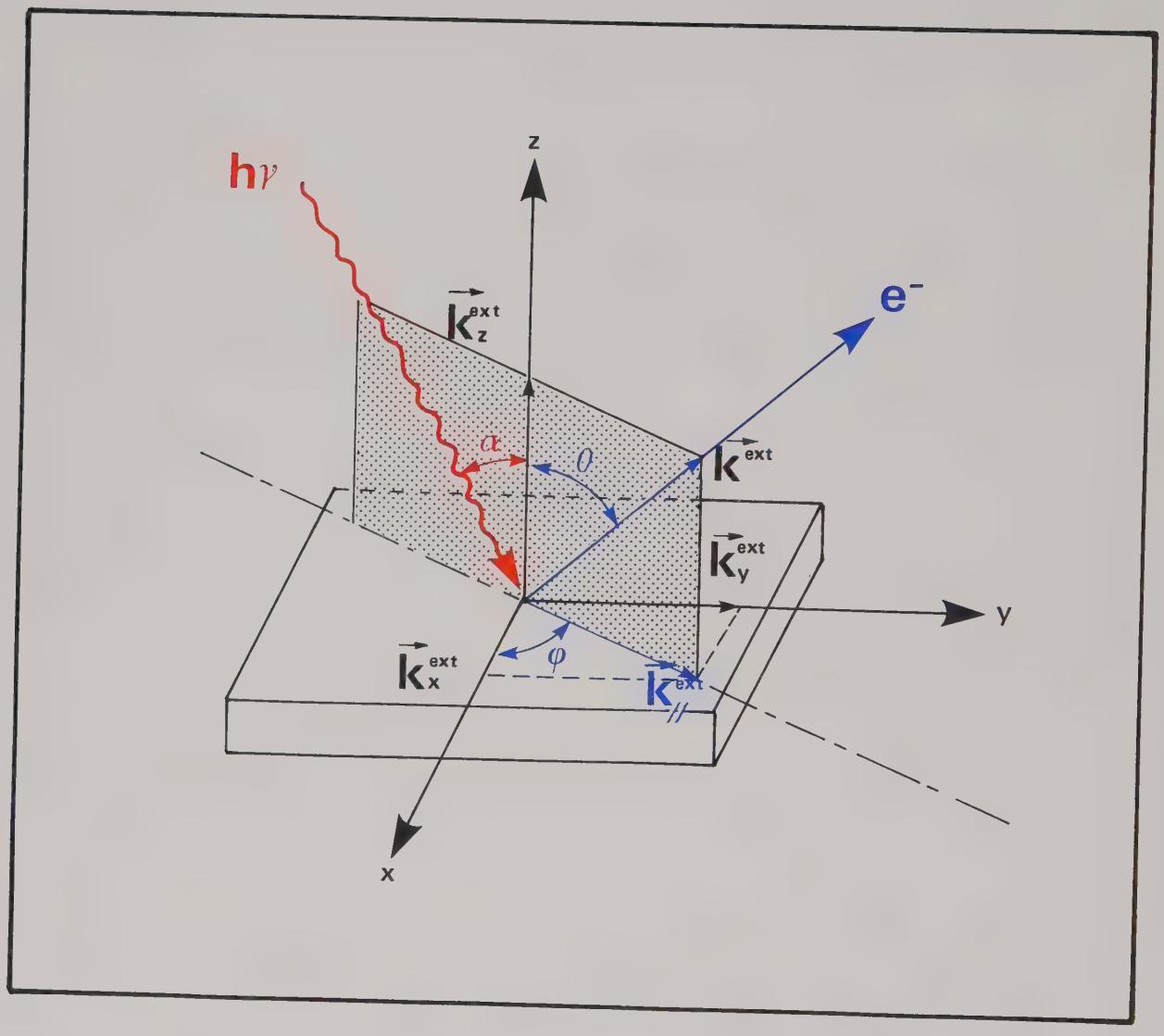


Figure 6 : Schéma de principe de la photoémission angulaire.

Au niveau du collecteur, l'énergie cinétique E_C et le vecteur $\vec{k}^{ext}$ de l'électron photoémis sont liés par la relation :

$$E_C = \frac{\hbar^2 (\vec{k}^{ext})^2}{2m} \qquad (17)$$

$$\text{avec } (\vec{k}^{ext})^2 = (\vec{k}^{ext}_{//})^2 + (\vec{k}^{ext}_{\perp})^2 \qquad (18)$$

qui permet de déduire les expressions des composantes du vecteur d'onde de l'électron à l'extérieur du cristal (figure 6) :

$$\begin{aligned} k^{ext}_x &= \sqrt{\frac{2m\,Ec}{\hbar^2}}\ \sin\theta\ \cos\varphi \\ k^{ext}_y &= \sqrt{\frac{2m\,Ec}{\hbar^2}}\ \sin\theta\ \sin\varphi \\ k^{ext}_z &= \sqrt{\frac{2m\,Ec}{\hbar^2}}\ \cos\theta \end{aligned} \qquad (19)$$

Pour revenir aux grandeurs spécifiques à l'intérieur du cristal, il faut supposer les lois de conservation sur le vecteur d'onde et sur l'énergie suivantes :

- *loi de conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde lors du passage de la surface qui est l'hypothèse fondamentale de la photoémission angulaire*

$$\vec{k}^{ext}_{//} = \vec{k}^{int}_{//} + \vec{G}_s \qquad (20)$$

d'où l'expression du module correspondant (pas de processus umklapp)

$$\left|\vec{k}^{int}_{//}\right| = \left|\vec{k}^{ext}_{//}\right| = \left|\vec{k}^{ext}\right| \sin\theta \qquad (21)$$

- ***lois de conservation de l'énergie*** (figure 7)

  - ***au cours de la transition optique*** (on suppose des transitions directes et on néglige tout processus de diffusion)

$$E_f\ (\vec{k}^{int}) = E_i\ (\vec{k}^{int}) + h\nu \qquad (22)$$

E_i et E_f étant respectivement les énergies des états initial et final repérées par rapport au niveau de Fermi E_F ($E_i \leqslant o$ et $E_f > o$).

  - ***lors du passage de la barrière de potentiel de surface***

$$E_f\ (\vec{k}^{int}) = E_C\ (\vec{k}^{ext}) - W \qquad (23)$$

W est le travail de sortie du matériau qui, comme $E_C\ (\vec{k}^{ext})$, est repéré par rapport au niveau du vide E_{NV} ($W < o$ et $E_C \geqslant o$).

En combinant les équations (22) et (23), on obtient la relation de dispersion recherchée :

$$E_i(\vec{k}^{int}) = E_C(\vec{k}^{ext}) - h\nu - W \qquad (24)$$

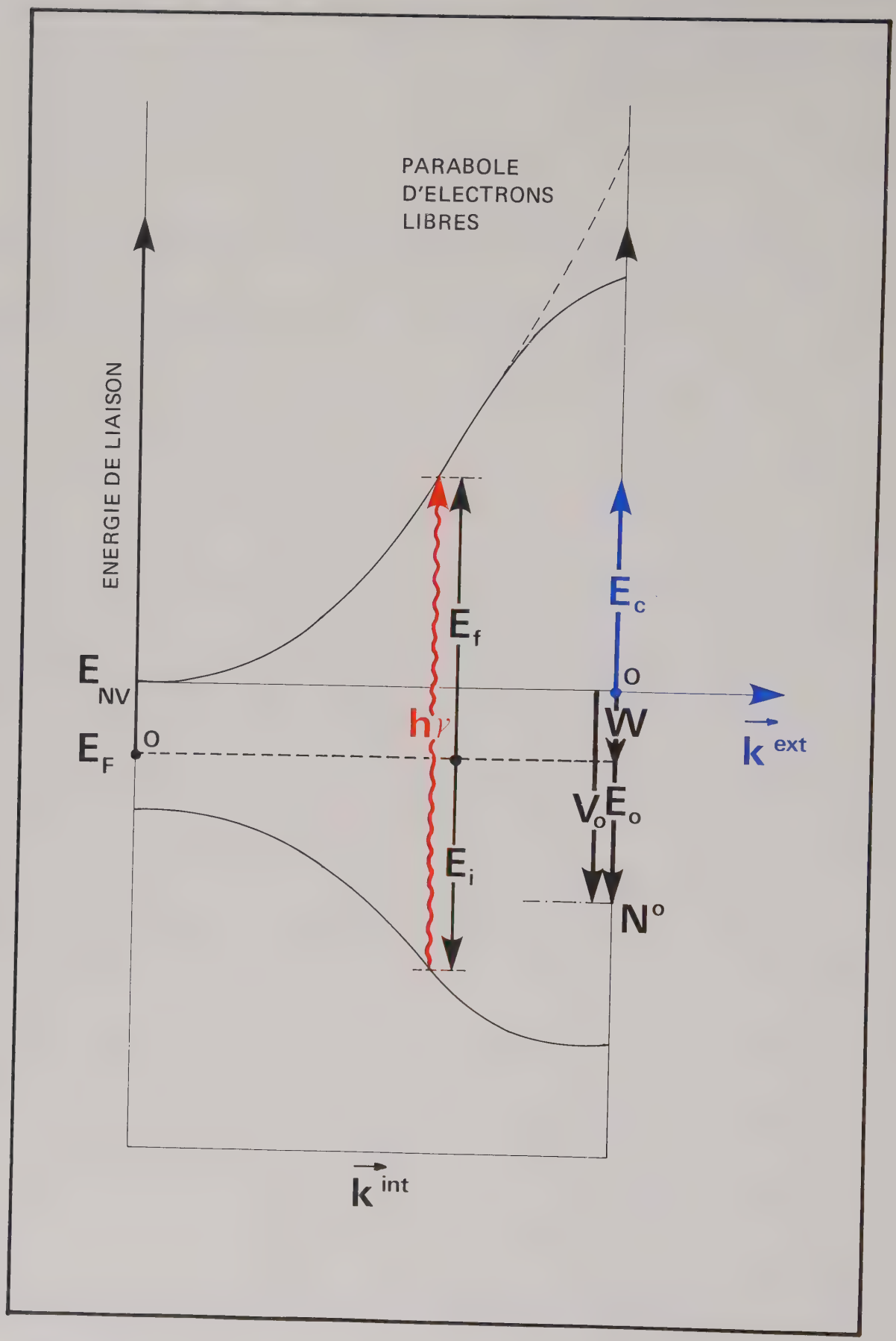


Figure 7 : Conservation de l'énergie au cours de la transition optique et lors du passage de la surface.

Toutefois, il faut souligner que dans aucune des équations, il n'a été question de $\vec{K}_{\perp}^{int}$. En effet, la composante perpendiculaire à la surface du vecteur d'onde de l'électron à l'intérieur du cristal reste indéterminée. Néanmoins, il est possible de trouver des situations expérimentales qui permettent de s'affranchir de cette difficulté, et donc de connaître la structure de bande des solides. Elles peuvent se rassembler en deux grands groupes :

- étude des systèmes bidimensionnels où $k_{\perp} = 0$
- étude des systèmes tridimensionnels :
  - en émission normale, où $k_{//} = 0$
  - en émission hors normale, où $k_{\perp} =$ cte, en faisant varier le couple $(h\nu, \theta)$

2. – ETUDE DES CAS POSSIBLES

a - Systèmes bidimensionnels

La photoémission angulaire est une technique de choix pour l'étude des systèmes bidimensionnels (***états de surface*** ou couches adsorbées) ou des systèmes quasi-bidimensionnels (composés lamellaires à structures en feuillets). On considère, en effet, que leur structure électronique ne dépend que très peu de la composante normale à la surface du vecteur d'onde de l'électron. Dans les deux types de systèmes évoqués, cette hypothèse revient à prendre k_z^{int} respectivement nul ou voisin de zéro.

La relation de dispersion s'obtient à partir de l'expression (24), c'est-à-dire :

$$E_i\,(\vec{k}_{//}^{int}) = E_C\,(\vec{k}^{ext}) - h\nu - W \qquad (25)$$

En utilisant la relation (21), cette relation (25) est assez souvent écrite sous la forme

$$\hbar\, k_{//}^{int} = \sqrt{2m\,(E_i + h\nu + W)}\ \sin\theta \qquad (26)$$

car habituellement, on s'intéresse à E_i, énergie de liaison de l'électron repérée par rapport au niveau de Fermi, plutôt qu'à son énergie cinétique E_C. Pour tracer la dispersion, on préfère enfin l'exprimer en unités réduites en faisant intervenir l'énergie E_{ZB} de l'électron libre en bord de zone de Brillouin, à savoir :

$$E_{ZB} = \frac{\hbar^2 k^2_{ZB}}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \qquad (27)$$

soit
$$\begin{cases} E_{ZB} = \dfrac{2\pi^2\,\hbar^2}{ma^2} \\ \\ E_{ZB} = 5{,}095 \text{ eV pour le silicium } (a = 5{,}4307\ \text{Å}) \end{cases}$$

L'expression (25), par conséquent, devient en unités réduites :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}}\ \sin\theta \qquad (28)$$

Dans le cas des semiconducteurs, on peut repérer aussi les structures par rapport au sommet de la bande de valence en surface E_{BV}. En effet, la présence d'états de surface a pour conséquence l'existence en surface d'une région de charge d'espace où les bandes

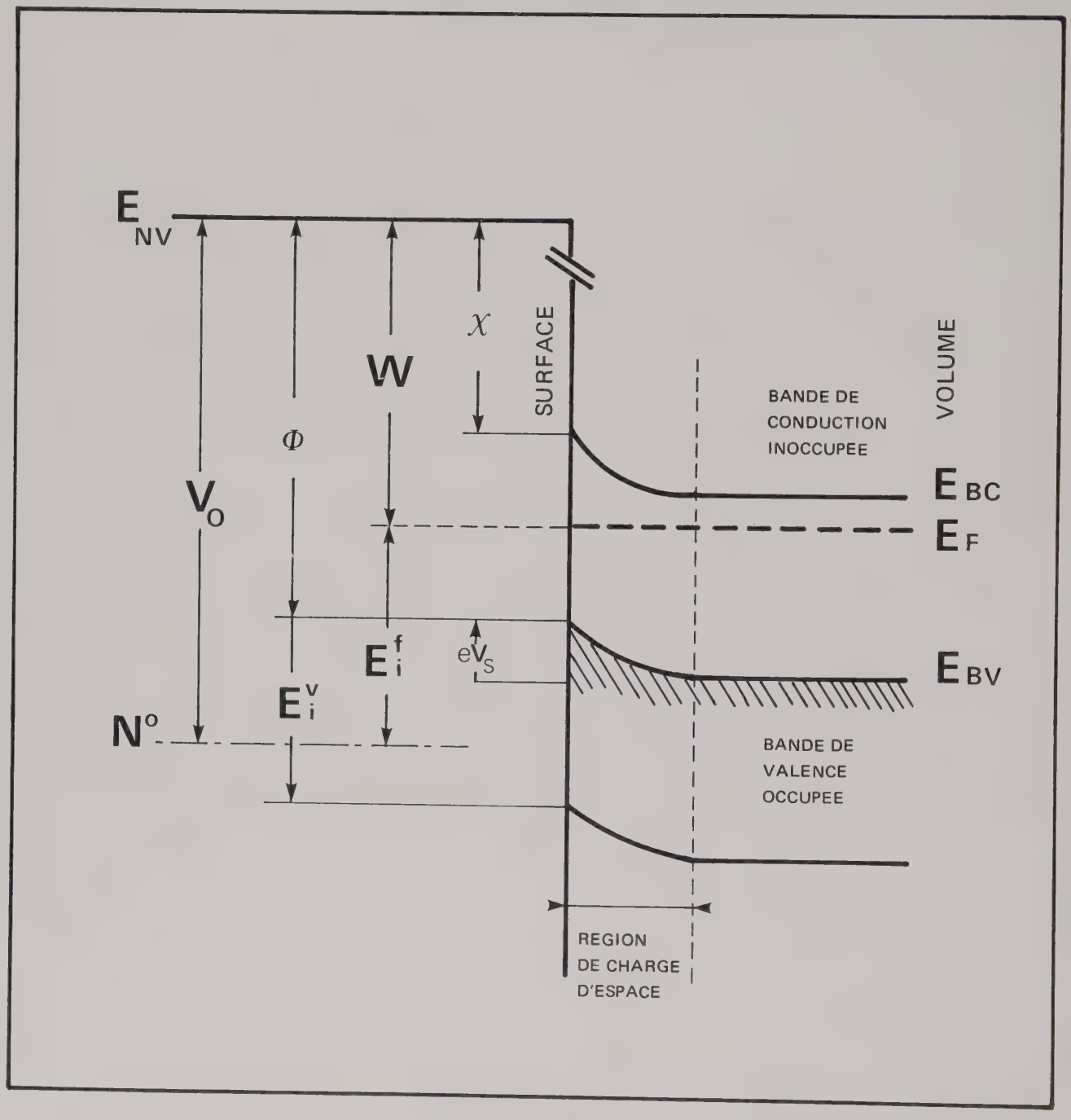


Figure 8 : Diagramme d'énergie au voisinage de la surface

sont courbées (figure 8).
L'expression (28) s'écrit donc :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i^v + h\nu + \Phi}{E_{ZB}}} \sin\theta \qquad (29)$$

- E_i^v est l'énergie de liaison de l'électron repérée par rapport à E_{BV} ($E_i^v \leqslant 0$)

- Φ est l'énergie d'ionisation repérée par rapport au niveau du vide ($\Phi < 0$). C'est la différence d'énergie entre le sommet de bande de valence en surface et le niveau du vide. Pour le silicium, nous avons retenu la valeur de $\Phi = -5{,}35$ eV[30].

Ajoutons que sur la figure 8,

- χ désigne l'affinité électronique, c'est-à-dire, la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction en surface et le niveau du vide.

- V_S est la barrière de surface, c'est-à-dire la différence du potentiel entre le bas de la bande de conduction en surface et en volume. Elle caractérise la courbure de bandes.

Expérimentalement, la relation de dispersion (28) ou (29) peut être déterminée de deux manières différentes :

- variation de l'angle polaire θ en maintenant constante l'énergie des photons $h\nu$
- ou inversement, variation de $h\nu$ en fixant θ

cela, pour un plan d'analyse donné, c'est-à-dire pour une valeur de l'angle azimuthal φ donné.

b - Emission normale des systèmes tridimensionnels

En se limitant à une analyse des photoélectrons dans la direction normale à l'échantillon ($\theta = 0$), on se place dans le cas,

$$\vec{k}_{//}^{ext} = \vec{k}_{//}^{int} = \vec{0} \qquad (30)$$

La structure électronique dépend cette fois de la composante perpendiculaire à la surface du vecteur d'onde de l'électron suivant des lignes de haute symétrie de l'espace réciproque. Il faut tenir compte également, dans le traitement théorique, de la relation :

$$\left|\vec{k}_{\perp}^{int}\right| = \left|\vec{k}_{z}^{ext}\right| = \left|\vec{k}^{ext}\right| \qquad (31)$$

Pour obtenir la relation de dispersion E_i ($\vec{k_\perp}$), il est nécessaire cette fois de recourir à deux approximations. Elles résultent simplement des choix du modèle pour l'état final dans la transition optique et, de la valeur du potentiel interne V_o.

On est amené à stipuler, en effet, que l'état final de la transition optique s'exprime à partir d'une structure de bandes calculée ou d'un modèle d'électrons libres. Dans ce dernier cas, si on suppose que l'origine de la parabole correspondante est située au niveau du vide (figure 7), l'énergie de l'état final s'exprime par :

$$E_f\ (k_{\perp}^{int}) = \frac{\hbar k_{\perp}^{int\,2}}{2m} \qquad (32)$$

Le fait d'avoir à déterminer l'énergie de l'électron à l'intérieur du cristal conduit à tenir compte

du potentiel interne V_o. Celui-ci permet de raccorder les composantes perpendiculaires du vecteur d'onde de l'électron à l'intérieur et à l'extérieur du cristal. En fait, V_o est exactement l'énergie que possédait dans le cristal l'électron particulier qui s'échappe dans le vide avec une énergie cinétique nulle. Cela se traduit par la relation :

$$E_c\ (k_z^{ext}) = \frac{\hbar^2 (k_\perp^{int})^2}{2m} + V_o \qquad (33)$$

dans laquelle V_o est repéré par rapport au niveau du vide, soit $V_o < o$.

C'est donc dans l'évaluation numérique de V_o, qu'une deuxième approximation est faite. Dans le cas des métaux, il est possible de choisir pratiquement pour V_o le zéro du potentiel muffin-tin utilisé dans une approximation APW. Il s'avère que cette valeur est peu différente de l'énergie du bas de la bande de la valence E_o, à la valeur du travail de sortie près [31] :

$$V_o = E_o + W \qquad (34)$$

Il est d'usage de repérer E_o par rapport au niveau de Fermi ($E_o < o$). Pour le silicium, nous avons pris une valeur moyenne $E_o = -12.45$ eV [32] (point Γ_1 de la bande de valence).

En introduisant les relations (33) et (34) dans (24), on déduit la relation de dispersion $E_i\ (\vec{k}_\perp^{int})$ attendue :

$$E_i\ (\vec{k}_\perp^{int}) = \frac{\hbar^2 (k_\perp^{int})^2}{2m} - h\nu + E_o \qquad (35)$$

D'une manière analogue à celle pratiquée dans le paragraphe précédent, on peut exprimer (35), soit sous une autre forme :

$$\hbar\, k_\perp^{int} = \sqrt{2m\,(E_i + h\nu - E_o)} \qquad (36)$$

soit finalement en unités réduites :

$$\frac{k_\perp^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu - E_o}{E_{ZB}}} \qquad (37)$$

Revenons sur la remarque faite à la fin du paragraphe précédent à propos du cas des semiconducteurs. On peut remplacer E_i dans l'expression (37) par E_i^v, énergie de liaison de l'électron repérée par rapport au sommet de la bande de valence en surface.

Donc, expérimentalement, en émission normale, la dispersion se mesure facilement en faisant varier la valeur de l'énergie $h\nu$ des photons. En émission hors normale, il n'est généralement pas possible d'obtenir la dispersion sauf, si l'on décrit (à $k_\perp = cte$) une direction de la zone de Brillouin en jouant sur le couple ($h\nu$, θ).

3. – CONCLUSION : ETUDE DES ETATS DE SURFACE

En photoémission angulaire, nous disposons de deux informations sur les photoélectrons collectés : leur énergie cinétique et leur direction d'émission définie par l'angle polaire θ et l'angle azimuthal φ. Elles permettent de déterminer $k_{//}$, la composante parallèle à la

surface du vecteur d'onde. Avec des hypothèses de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde $k_{//}$, nous en déduisons l'énergie de l'électron et son vecteur d'onde à l'intérieur du cristal. Dans un même plan azimuthal, on obtient la dispersion énergétique des états électroniques :

- dans une direction donnée de la zone de Brillouin, par détection à la normale en faisant varier l'énergie h ν des photons (donc, en décrivant différentes valeurs de $k_{\perp}$).

- dans une autre direction, en faisant varier (à $k_{\perp}$ constant) en même temps l'énergie h ν et l'angle polaire θ (donc, en décrivant différentes valeurs de $k_{//}$).

Ainsi, il est possible d'explorer la structure de bande de volume des solides, de façon précise, avec des hypothèses simples.

Un deuxième point intéressant est de ***pouvoir distinguer entre un état de surface et un état de volume :***

- le premier test est l'examen des courbes de photoémission en émission normale quand l'énergie des photons varie (dans une gamme favorable à l'étude des propriétés de surface) : un état de surface ne présente pas de dispersion.

- le deuxième test est la sensibilité à l'adsorption de gaz d'un état de surface qui permet de confirmer l'attribution.

Celle-ci faite, on peut préciser la symétrie, de l'état initial si on dispose d'une lumière polarisée, tel le rayonnement synchrotron. Enfin, on peut examiner hors normale la structure de bande de l'état de surface en fonction de $k_{//}$.

B - LE SILICIUM

I.— Géométrie du silicium et règles de sélection en lumière polarisée
II.— Les reconstructions de la surface propre Si (111) et les modèles
III.— Etats électroniques de surface de la face (111) du silicium
IV.— Les études théoriques
V. — Conclusion

Dans cette partie, nous regroupons essentiellement les propriétés relatives au silicium et à sa face cristallographique (111). Nous précisons tout d'abord quelques éléments de cristallographie et les règles de sélection qui renseignent sur la symétrie des états initiaux accessibles en photoémission angulaire. Puis nous faisons le point sur l'état du problème à la fin des années 1970 : nous décrivons donc les différentes reconstructions de la surface (111) propre du silicium et les modèles proposés. En se limitant au seul domaine des états électroniques de surface, elles sont à l'origine d'un nombre considérable de travaux expérimentaux et théoriques dont les plus marquants sont exposés. Enfin, le point est fait sur les premiers résultats de photoémission angulaire. Ainsi, ces chapitres permettent de situer notre étude dans la chronologie historique et scientifique des nombreux travaux publiés.

I. – GEOMETRIE DU SILICIUM ET REGLES DE SELECTION EN LUMIERE POLARISEE

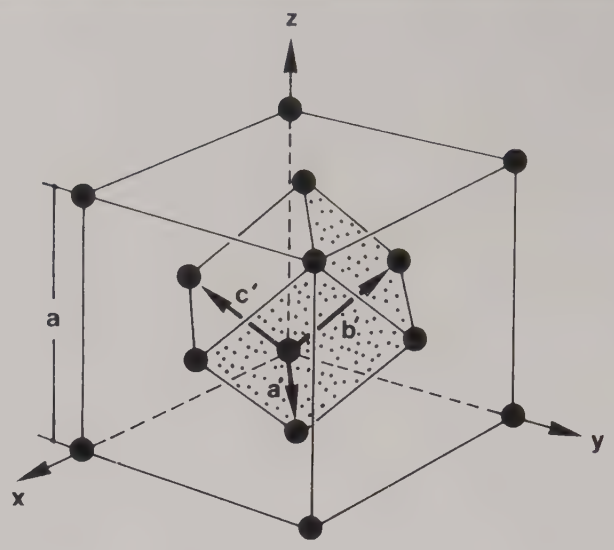
Quelques éléments de cristallographie semblent utiles pour discuter ensuite des règles de sélection. Celles-ci permettent en effet, sous certaines conditions géométriques, de connaître la symétrie des états initiaux accessibles en photoémission angulaire.

1. – CRISTALLOGRAPHIE ET ZONE DE BRILLOUIN DU SILICIUM

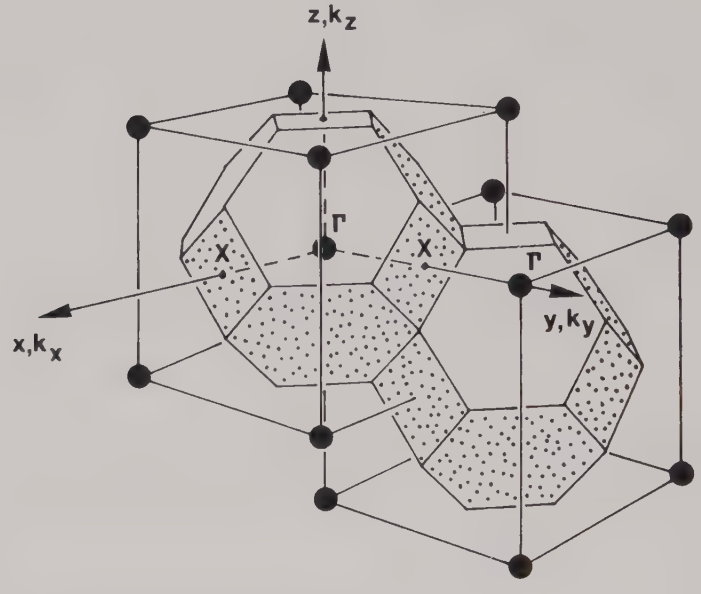
Ce paragraphe a pour but de rappeler à partir de données cristallographiques de base quelques caractéristiques géométriques de la face (111) du silicium et de la zone de Brillouin associée qui pourra être explorée en photoémission angulaire.

Le silicium cristallise dans le système cubique faces centrées, de paramètre $a = 5{,}4307$ Å. Sur la figure 9 sont regroupées ***quelques données de volume*** sur le réseau réel et sa maille élémentaire, le réseau réciproque (cubique centré) avec les zones de Brillouin correspondantes. Les notations concernant les points et lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont également précisées [33].

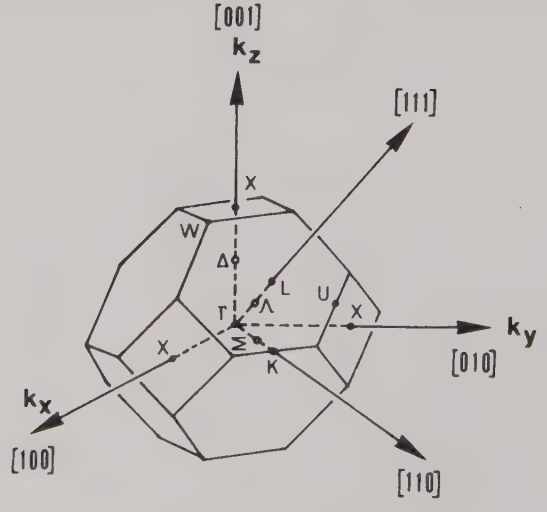
Sur la figure 10, sont rassemblées quelques considérations sur ***le plan (111) dans une structure cfc.*** Il s'agit évidemment du cas idéal où la face considérée est celle extrapolée du volume. Les données géométriques plus particulières concernant la surface (111) non idéale seront détaillées dans le chapitre suivant (cas des marches, surface relaxée ou reconstruite).



RESEAU DIRECT - MAILLE ELEMENTAIRE ET VECTEURS DE BASE

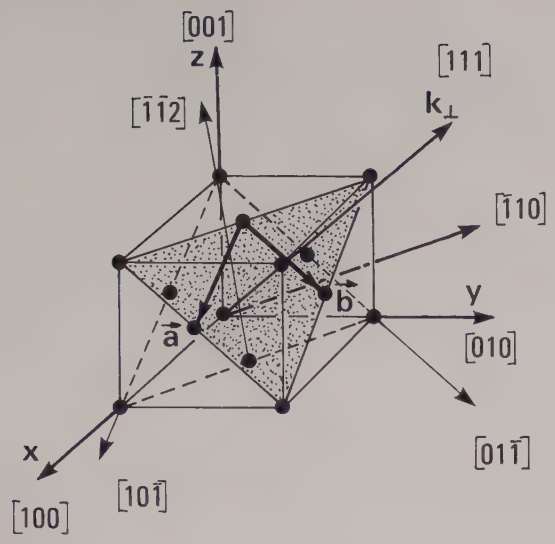


RESEAU RECIPROQUE (CUBIQUE CENTRE) - ZONES DE BRILLOUIN



PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN
POINTS ET DIRECTIONS DE HAUTE SYMETRIE

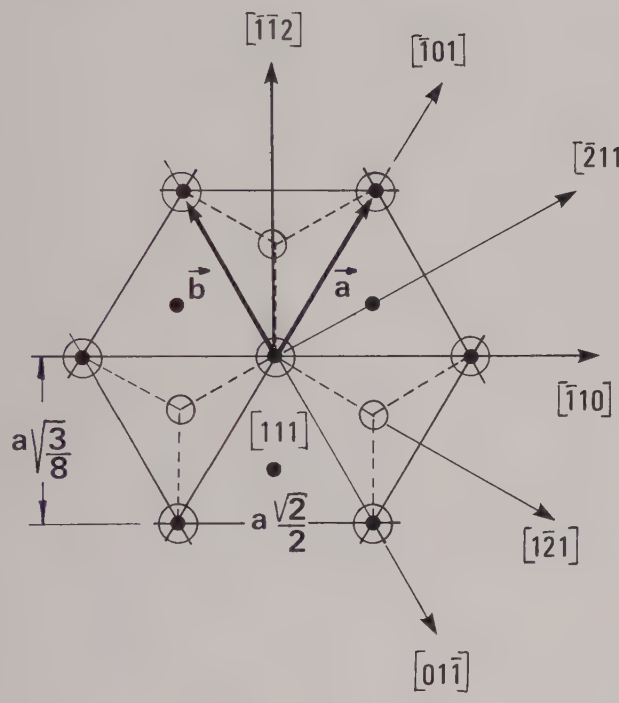
Figure 9 : Le Silicium, système cubique à faces centrées



CRISTAL CFC : FACE (111)

distance entre plans (111)

$$d_\perp = a\frac{\sqrt{3}}{3}$$



MAILLE ELEMENTAIRE

$$\vec{a} = \frac{a}{2}(\bar{1},0,1)$$

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$\vec{b} = \frac{a}{2}(0,\bar{1},1)$$

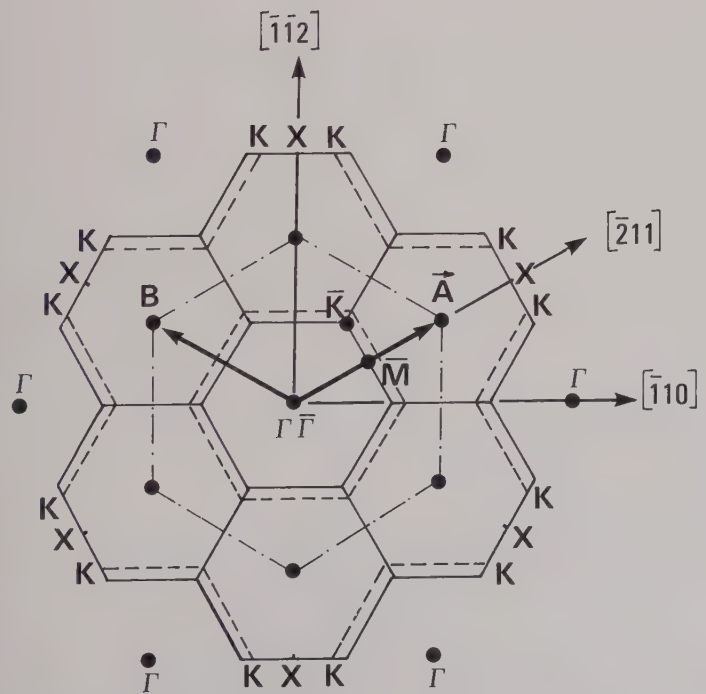
○ ATOME 1° COUCHE

○ 2° –

● 4° –

---- LIAISONS PROJETÉES DANS LE PLAN (111)

$$d_1 = a\frac{\sqrt{2}}{2} \qquad d_2 = a\sqrt{\frac{3}{8}}$$



RESEAU RECIPROQUE

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\cdot\frac{2}{3}(\bar{2},1,1) \qquad \vec{B} = \frac{2\pi}{a}\cdot\frac{2}{3}(1,\bar{2},1)$$

$$|\vec{A}| = |\vec{B}| = \frac{2\pi}{a}\cdot\sqrt{\frac{8}{3}}$$

$$\overline{\Gamma M} = \frac{2\pi}{a}\cdot\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad \overline{\Gamma K} = \frac{2\pi}{a}\cdot\frac{\sqrt{8}}{3}$$

—·—·— RESEAU RECIPROQUE (DEL 1 x 1)

——— 1° ZONE DE BRILLOUIN DE SURF.

– – – – – – INTERSECTION DE LA 1° ZONE DE BRILLOUIN DE VOLUME PAR LE PLAN (111)

Figure 10 : Face (111) d'un cristal cubique à faces centrées

Le plan idéal (111) est celui qui, en diffraction d'électrons lents (DEL), produit un diagramme représentatif d'une structure dite 1 x 1. Il contient des directions de type $<110>$ et $<112>$; il est constitué d'atomes ayant chacun une liaison coupée dans la direction $[111]$. Cette direction, perpendiculaire au plan (111), est axe de symétrie d'ordre 3. La distance entre plans $\{111\}$ est $d_\perp = a\sqrt{3}/3$ (silicium, $d_\perp = 3{,}135$ Å). Il y a 3 directions équivalentes $<112>$: $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$ et $[1\bar{2}1]$, traces sur le plan (111) des plans de symétrie du cristal. Ces plans miroirs sont : (110), (011) et (101). Par conséquent, la face (111) contient également 3 directions équivalentes $<110>$: $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ et $[\bar{1}01]$, respectivement perpendiculaires aux précédentes. Si on ne tient compte que de la première couche d'atomes, la direction $[111]$ devient un axe de symétrie d'ordre 6. Pour terminer, on peut noter que la face (111) d'un cristal cfc en théorie des groupes, est invariante dans les opérations du groupe ponctuel C_{3v} (ou 3m). Les opérations de symétrie sont les suivantes [34,35] : E (opération identité), 2 C_3 (rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de $[111]$), 3 σ_v (symétrie dans un plan qui contient $[111]$).

Dans le plan (111), *la maille élémentaire de surface* est hexagonale et contient 1 atome (figure 10). En plus de la position des atomes des deuxième et quatrième couches, nous avons précisé deux grandeurs caractéristiques de la surface, à savoir : la distance $a\sqrt{2}/2$ entre plus proches voisins et la distance $a\sqrt{3/8}$ entre deux rangées consécutives d'atomes parallèles à $<110>$. Pour le silicium, elles sont respectivement égales à 3,84 Å et 3,32 Å.

Le réseau réciproque que l'on déduit (figure 10) est en fait la figure de diffraction 1 x 1 observée en DEL, évoquée ci-dessus. Sur la zone de Brillouin correspondante, figurent les notations habituellement utilisées. Les lettres surmontées d'une barre désignent les points et lignes de haute symétrie spécifiques de la surface.

Dans le cas du silicium, nous verrons que la maille élémentaire de surface est généralement plus grande que celle extrapolée du volume. Il en résulte des zones de Brillouin plus petites que celle représentée ici. Un dernier point est à noter, ne serait-ce que pour justifier ces rappels détaillés. En photoémission, l'analyse angulaire est faite de préférence dans des plans d'émission qui sont des plans cristallographiques de haute symétrie. Pour le silicium, ces plans appartiennent aux familles $\{112\}$ et $\{110\}$.

2. – REGLES DE SELECTION DIPOLAIRE

Avec ces quelques notions de cristallographie sur la face Si (111), nous nous intéressons maintenant aux règles de sélection dipolaire qui précisent la symétrie des états initiaux accessibles en photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron.

De nombreuses études sur le silicium [36] et sur d'autres systèmes, Cu [37,38], Ag [37], NaCl [39], certaines déjà anciennes [36], rapportent que l'intensité de photoémission dépend fortement de la polarisation, c'est-à-dire de l'orientation du potentiel vecteur $\vec{A}$ par rapport à la surface de l'échantillon. En effet, dans l'approximation dipolaire, la probabilité d'excitation est proportionnelle à l'élément de matrice de la transition optique. Celui-ci est à l'origine de règles de sélection dont la nature dépend fortement de l'orientation de $\vec{A}$ [40-42]. Plus récemment, on a constaté que les propriétés de symétrie d'un point de la zone de Brillouin ont une influence non négligeable sur la distribution angulaire des électrons photoémis. Cela se traduit par une intensité plus ou moins prononcée de certaines structures [43].

Ces effets sont à présent plus facilement observables grâce au développement des techniques expérimentales et à l'emploi croissant du rayonnement synchrotron dans les expériences de photoémission angulaire. Parmi beaucoup de propriétés intéressantes, ce rayonnement constitue en effet une source de photons fortement polarisée. Non seulement il est possible de sonder ponctuellement l'espace réciproque, mais il est également possible, en tenant compte des règles

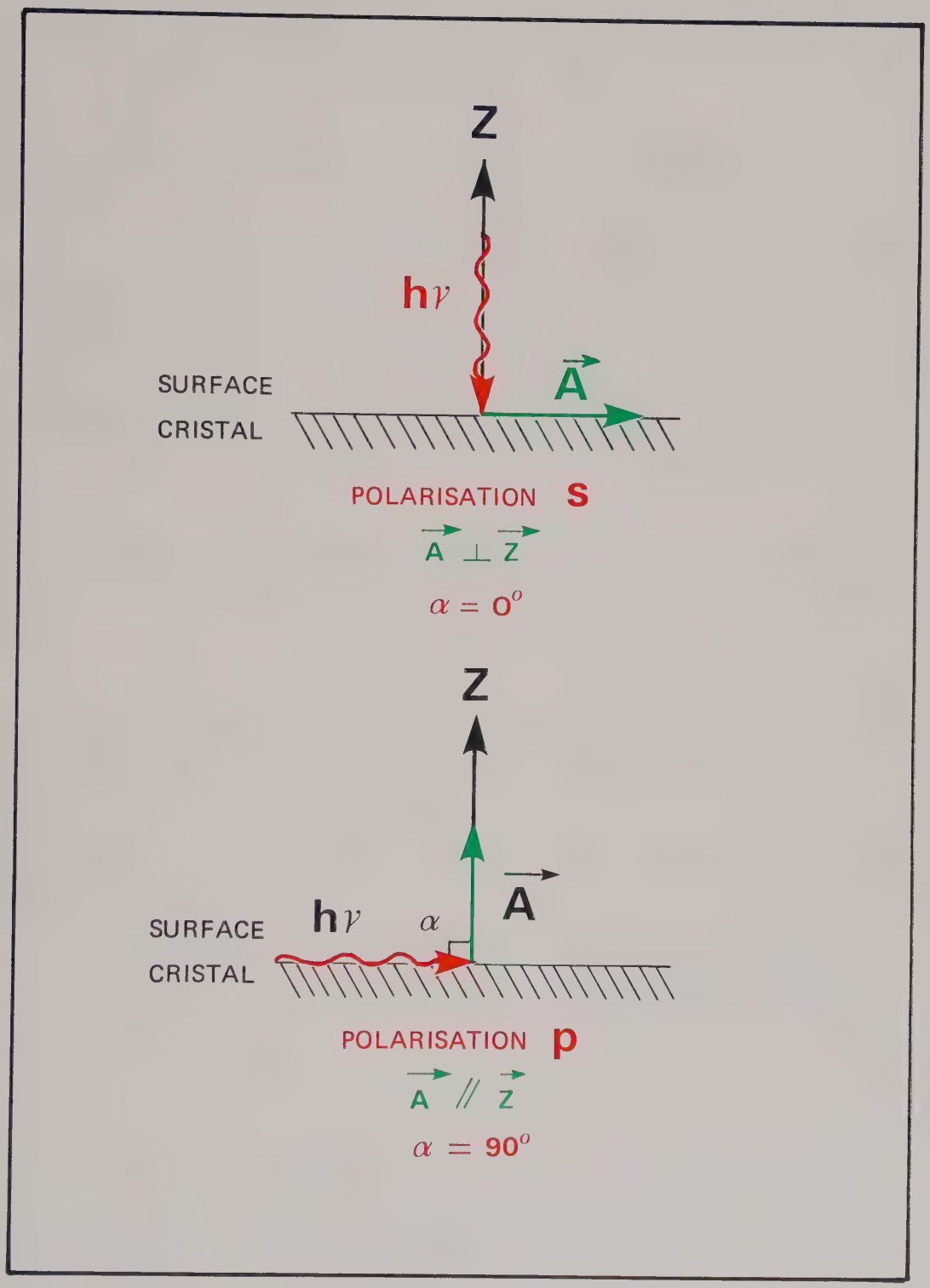


Figure 11 : Définition des deux types de polarisation en photoémission

de sélection, de déterminer la symétrie des états initiaux. Cette information est liée simplement, comme nous allons le voir, à la réalisation de conditions géométriques particulières d'analyse.

En photoémission, et en ce qui concerne *le type de polarisation*, il est d'usage d'employer les notations suivantes :

- polarisation s si $\vec{A} \perp \vec{oz}$
- polarisation p si $\vec{A} \parallel \vec{oz}$

(38)

selon l'orientation du potentiel vecteur $\vec{A}$ respectivement à celle dirigée suivant l'axe oz de la normale à la surface du cristal (figure 11).

Le rayonnement synchrotron émis par des électrons se déplaçant dans un anneau de stockage se divise en deux composantes : l'une polarisée parallèlement au plan de l'orbite et l'autre perpendiculairement. L'intensité de ces deux composantes dépend de l'angle d'émission Ψ par rapport au plan de l'orbite. Dans les situations les plus courammentréalisées, Ψ est nul et l'intensité de la composante perpendiculaire est aussi nulle. En revanche, la composante parallèle a une intensité maximale et la lumière se propage avec une polarisation rectiligne. Le potentiel vecteur $\vec{A}$ (champ $\vec{E}$ colinéaire avec $\vec{A}$) est perpendiculaire à la direction de propagation et est situé dans le plan de l'orbite [44,45].

La détermination de la symétrie de l'état initial, à partir de la dépendance en polarisation des intensités des structures dans un spectre de photoémission, est basée sur un résultat issu de la théorie des groupes. Il concerne l'élément de matrice M_{fi} de la transition optique :

$$M_{fi} = \langle f|\vec{A}.\vec{p}|i\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^* \quad (\vec{A}.\vec{\nabla}) \quad \Psi_i \; d\tau \qquad (39)$$

La théorie des groupes montre que cet élément est invariant dans les opérations du groupe ponctuel du cristal. En d'autres termes, afin que l'élément de matrice de transition soit non nul, il faut que l'intégrant soit globalement pair.

La connaissance de la symétrie des états initiaux se simplifie dans deux situations expérimentales bien précises qui sont :

- soit l'émission des photoélectrons suivant un plan miroir perpendiculaire à la surface et contenant la normale à la surface.
- soit l'émission normale à la surface.

Si l'on veut être renseigné sur la symétrie des états initiaux, ce sont ces géométries d'analyse qu'il faut obligatoirement réaliser.

Considérons donc d'abord *le cas où le plan de détection des photoélectrons est un plan à symétrie miroir de la surface.* Pour que l'intégrant de l'expression (39) soit globalement pair, il faut que le produit des parités des fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_f et de l'opérateur dipolaire soit pair.

Puisque l'on suppose que la direction des électrons photoémis est contenue dans un plan miroir, les fonctions d'onde des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ possèdent une parité déterminée, paire

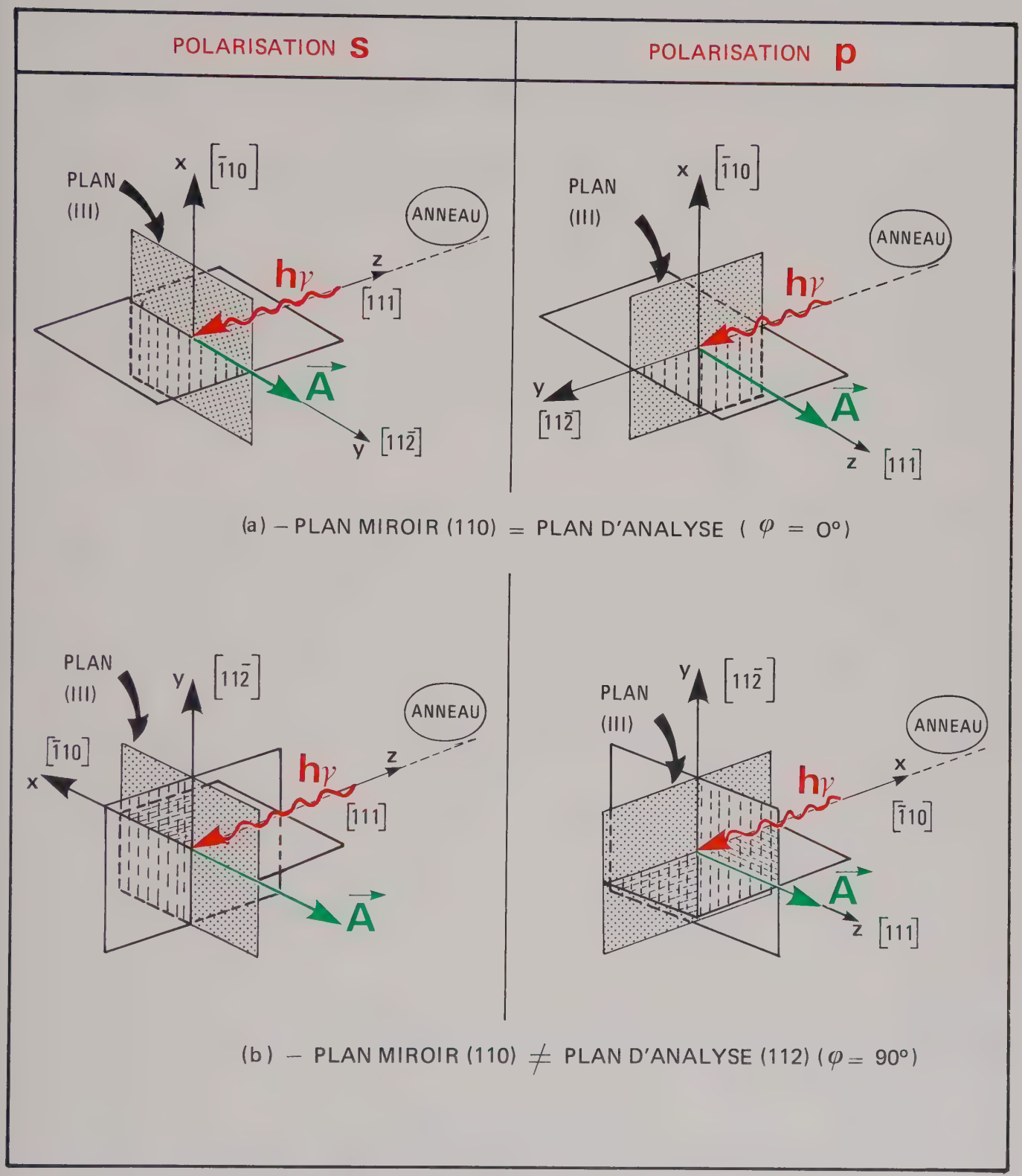
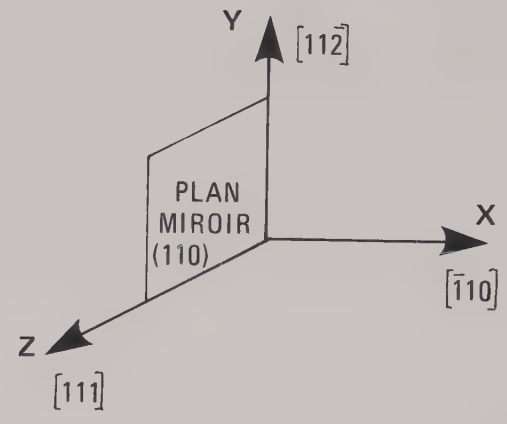


Figure 12 : Géométries possibles de Si(111)par rapport au rayonnement synchrotron.



ETAT	REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES	FONCTIONS DE BASE	$M_{fi} \neq 0$ POUR :	RÉALISÉ EN POLARISATION :
FINAL	Λ_1	s, p_z		
INITIAL	Λ_1	s, p_z	$\vec{A} // \vec{Z}$	p
	Λ_3	p_x	$\vec{A} // \vec{X}$	s
	Λ_3	p_y	$\vec{A} // \vec{Y}$	s

Figure 13 : Face (111) d'un cristal de silicium : règles de sélection dipolaire en émission normale.

ou impaire par réflexion sur ce plan miroir. Pour une transition permise,

- Si $\vec{A}$ est perpendiculaire au plan miroir, alors l'opérateur dipolaire $\vec{A}.\vec{\nabla}$ est impair et les fonctions Ψ_i et Ψ_f doivent être de parité opposée pour conserver la parité paire de l'intégrant.

- Si $\vec{A}$ est contenu dans le plan miroir, $\vec{A}.\vec{\nabla}$ est pair et Ψ_i et Ψ_f doivent être de même parité.

Le problème est résolu si on connaît la parité de Ψ_f. Or, d'après HERMANSON [46] en photoémission, seule la contribution d'états finals ayant la même symétrie que l'onde plane sortante est détectée. Cela implique que la fonction d'onde de l'état final est obligatoirement paire. Une fonction impaire s'annulant dans le plan miroir ne contribue pas au courant collecté.

Donc, la parité de Ψ_i dépend en fait de l'orientation du potentiel vecteur par rapport au plan miroir. Si $\vec{A}$ est perpendiculaire au plan miroir, l'état initial est antisymétrique (Ψ_i impaire), tandis que si $\vec{A}$ est contenu dans le plan, $|i\rangle$ est symétrique (Ψ_i paire). Autrement dit, et pour résumer, seule la polarisation s permet d'exciter des états initiaux de "symétrie impaire" alors que des états initiaux de "symétrie paire" pourront être excités en polarisation p ou s.

Compte tenu des caractéristiques imposées par la source synchrotron, donc de celles du potentiel vecteur et des différentes orientations de la face (111) du silicium, la figure 12-a illustre la possibilité de connaître la symétrie de l'état initial. C'est la situation où on a choisi comme plan d'analyse (qui contient la direction des photons incidents et la normale à la surface) le plan miroir (110), un des 3 plans miroirs. Quand l'échantillon tourne dans son plan d'un angle azimuthal φ de 90°, le plan d'analyse n'est plus un plan miroir et on ne peut rien affirmer sur la symétrie des états initiaux, excités en photoémission (figure 12-b).

Considérons maintenant ***le deuxième cas plus particulier encore de l'émission normale à la surface.*** On montre que l'état final doit être totalement invariant par rapport aux opérations du groupe de symétrie de la normale [46]. Pour Si (111), l'état final est obligatoirement de symétrie Λ_1 (cas de la face (111) d'un cristal à symétrie cubique). Par conséquent, la symétrie des états initiaux qui sont susceptibles d'être excités est Λ_1 en polarisation p, et Λ_3 en polarisation s. On constate que chaque polarisation ne peut exciter qu'une seule symétrie initiale, celle en fait de l'opérateur dipolaire dans la géométrie considérée. Ces règles de sélection en émission normale sont résumées sur la figure 13.

Il est bien clair que tous ces arguments de symétrie supposent des surfaces idéales, négligent tout effet de couplage spin-orbite ou d'une quelconque diffusion. Malgré de sévères approximations, ces règles de sélection ont donné des informations satisfaisantes sur la symétrie des états initiaux qui peuvent être des états de volume, mais aussi des états de la surface ou de couches adsorbées ordonnées.

II. – LES RECONSTRUCTIONS DE LA SURFACE PROPRE Si (111) ET LES MODELES

La face (111) propre du silicium présente plusieurs réarrangements atomiques et nous nous proposons dans ce paragraphe de présenter les modèles cristallographiques qui ont été suggérés.

$E_p = 78$ eV

Si (111) 2 x 1

$E_p = 65$ eV

Si (111) 7 x 7

Figure 14 : Diagramme de diffraction d'électrons lents de la surface Si (111) propre

1. – INTRODUCTION : LA DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS

Les méthodes conventionnelles de préparation in situ des surfaces chimiquement propres sont multiples et variées : clivage, bombardements ioniques suivis de recuits, chauffage élevé par effet joule, impact laser, évaporation, etc . . . Selon les cas, la surface (111) propre du silicium possède le privilège de présenter à température ambiante, différentes reconstructions superficielles [47-50] 2 x 1, 7 x 7 et 1 x 1. Cette dénomination utilise le langage de la diffraction d'électrons lents (DEL).

La DEL est une technique d'analyse cristallographique de la surface. Elle permet de visualiser le réseau réciproque de surface en envoyant sur un cristal des électrons d'énergie assez faible entre 20 et 200 eV. La longueur d'onde associée aux électrons incidents est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Un diagramme de DEL renseigne sur la symétrie et les dimensions de la maille de surface ainsi que sur la nature de certains défauts structuraux. Si la cellule élémentaire est n fois plus grande dans une direction cristallographique et m fois plus grande dans une autre, on dit que la surface est reconstruite dans une surstructure n x m. Une étude plus fine consiste à analyser les profils des intensités diffractées en fonction d'un paramètre qui peut être l'énergie des électrons incidents. Au prix d'un gros travail d'ordinateur, on peut obtenir des informations sur la disposition des différents éléments dans la maille élémentaire, ou la distance entre plans d'atomes en surface.

Il convient de rappeler que la face (111) est la face de clivage des cristaux du groupe IV.

- Cette surface révèle après clivage à température ambiante ***une surstructure 2 x 1*** métastable. La figure de diffraction montre en effet une symétrie rectangulaire due à l'apparition de taches fractionnaires d'ordre 1/2 dans une des directions équivalentes $<211>$. La maille superficielle est deux fois plus grande que la maille extrapolée du volume et contient deux atomes par cellule élémentaire. Des défauts structuraux comme des marches monoatomiques peuvent être éventuellement formés au moment du clivage (figure 14).

- Par recuit dans la gamme de température 200-400° C, la surstructure 2 x 1 se transforme ***en surstructure 7 x 7*** stable. La maille superficielle est dans ce cas, 7 fois plus grande que celle qui serait déduite du volume. La température de transition dépend beaucoup de la densité de marches créées lors du clivage. La reconstruction 7 x 7 est également obtenue par chauffage à température plus élevée d'une surface préalablement traitée (polissage mécanique + attaque chimique hors enceinte de travail suivi d'un décapage ionique in situ) (figure 14).

- Enfin, ***des structures 1 x 1*** ont été mises en évidence par plusieurs méthodes : phase haute température ($\simeq$ 890° C) par chauffage d'une surstructure 7 x 7, phase à température ambiante obtenue à partir de la précédente après trempe rapide ou stabilisation avec des atomes adsorbés. Beaucoup d'études ont été récemment consacrées à l'effet d'un pulse laser sur la face (111) 7 x 7 qui se traduit là aussi par l'apparition d'une structure 1 x 1. Cette notation exprime que la maille de surface est celle extrapolée du volume, mais ne traduit pas, par exemple, l'existence très probable de déplacements d'atomes perpendiculaires à la surface.

Si généralement la symétrie et les dimensions de la maille superficielle sont assez bien connues, il n'en est pas de même de la position des atomes à l'intérieur de la maille. Beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont tenté d'apporter quelques éléments de réponse. Dans les chapitres suivants, nous allons évoquer les différents modèles proposés pour les mailles

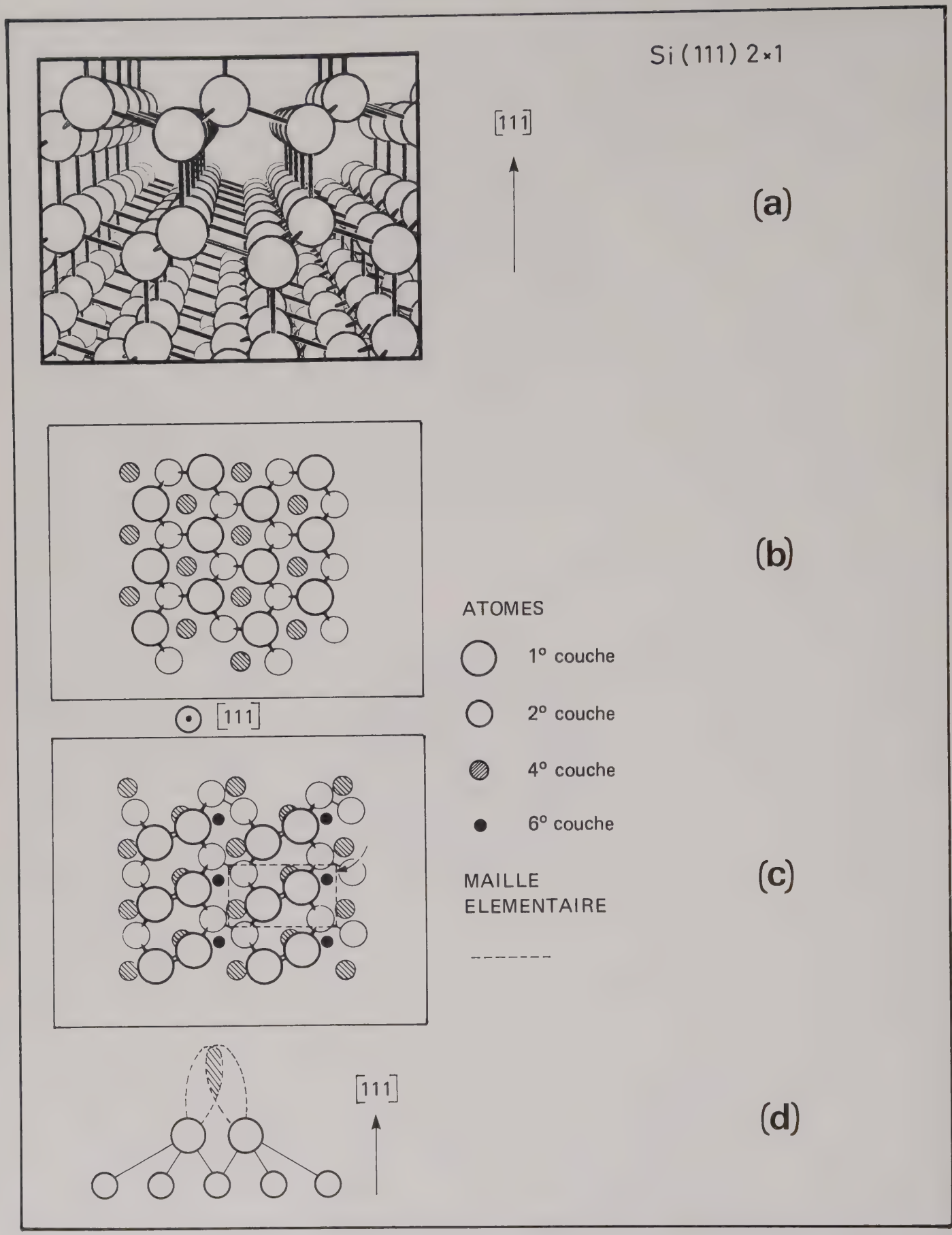


Figure 15 : Modèle de formation de paires proposé par LANDER et al [51] pour la surface Si (111) 2 x 1
a - vue en perspective d'un cristal de silicium le long de la direction [1̄10] [179]
b - surface (111) idéale [106]
c - surface (111) reconstruite [106]
d - reconstruction et recouvrement des orbitales

2 x 1 et 7 x 7, auxquelles nous nous sommes intéressés dans cette thèse. De plus, nous parlerons brièvement de la structure 1 x 1 car on croyait jusqu'à un passé très récent, à son existence comme phase intermédiaire lors de la transformation 2 x 1 → 7 x 7. Il était difficile aussi de ne pas mentionner ici certains résultats très récents sur l'utilisation d'un laser pour préparer des surfaces chimiquement propres.

2. – LA SURFACE Si (111) 2 x 1

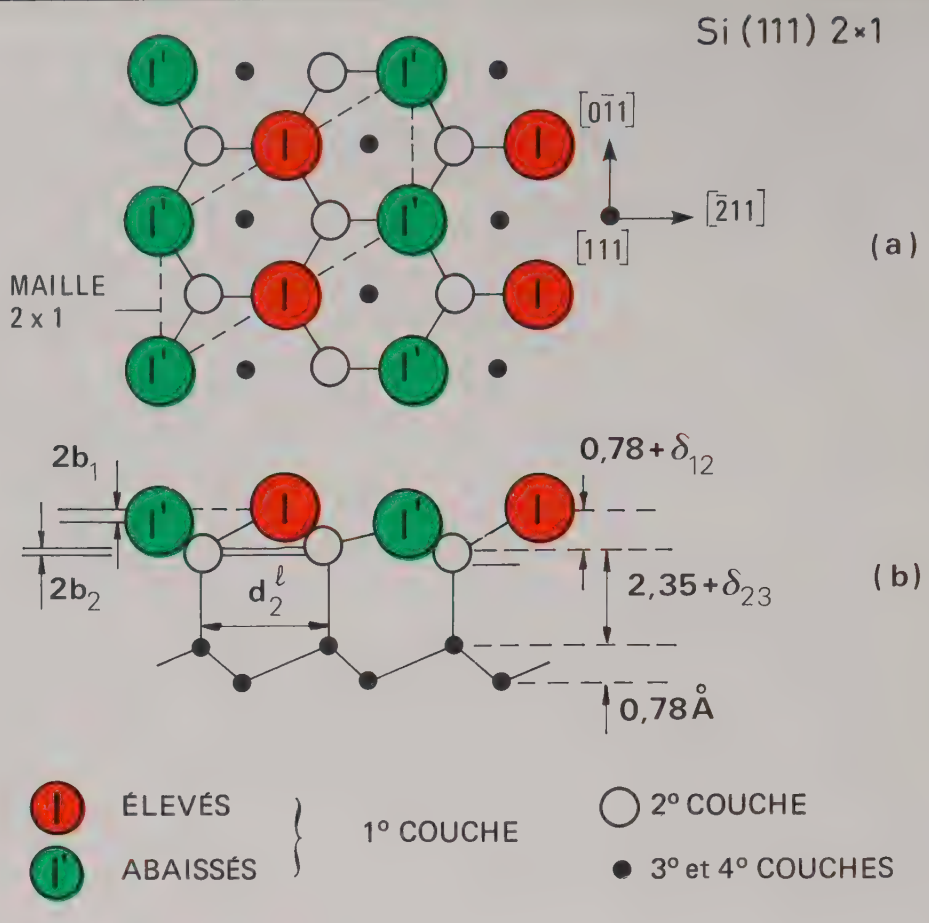
La surstructure 2 x 1 de la surface (111) semble être celle qui est la mieux comprise, avec un accord à peu près général, à la fin des années 70 sur sa structure atomique et électronique.

Les premières mises en évidence expérimentales de la surstructure 2 x 1 datent d'une vingtaine d'années [51]. A partir de la DEL, plusieurs modèles sont proposés qui stipulent un déplacement des atomes, par exemple via la formation de paires [51] (figure 15). Au moment où l'ensemble expérimental décrit dans cette thèse commence à être mis en place, le type de modèle généralement admis est basé plutôt sur le modèle de HANEMAN [52,53] *("buckled model")* : un arrangement périodique de rangées d'atomes de surface alternativement abaissés et élevés donnant à la surface un profil ondulé (figure 16-a-b). Cela implique, en plus d'un déplacement des atomes de la dernière couche perpendiculairement au plan (111), des déplacements transverses parallèlement au plan (111) des atomes de la deuxième couche, afin de maintenir approximativement la longueur des trois liaisons arrières des atomes de surface.

Cette forme de reconstruction en sillons ("buckling") a pour effet une déhybridation des liaisons pendantes des atomes de surface à partir de l'hybridation sp^3 existant en volume. Elle se traduit par une hybridation plus marquée de type s ou p respectivement pour les atomes élevés ou abaissés (figure 16-c). Cette déhybridation concerne également les liaisons satisfaites des atomes de surface. Celles-ci accroissent leur caractère p ou s pour les atomes respectivement soulevés ou enfoncés. Cette situation s'explique par la modification, induite par la reconstruction, des angles entre les liaisons interatomiques. Pour l'hybridation sp^3 dans le volume, l'angle entre les liaisons d'un même atome est de 109°. En surface, cet angle est proche de 90° pour les liaisons satisfaites des atomes élevés. Celles-ci accroissent par conséquent leur caractère p et les liaisons coupées leur caractère s, l'inverse se produisant pour les atomes abaissés.

Les perfectionnements apportés à ce modèle concernent la prise en compte des déplacements des atomes des couches plus profondes. Une partie de ces aménagements du modèle de HANEMAN proviennent de calculs entrepris pour interpréter les résultats expérimentaux sur la structure électronique de surface (cf. paragraphe B.III.4). Toutefois, les premières valeurs des déplacements atomiques superficiels à partir de récentes analyses DEL [54] (les seules à notre connaissance sur la surface 2 x 1) ou de calculs de minimisation d'énergie [55] ne s'accordent pas vraiment, notamment en ce qui concerne l'amplitude des déplacements perpendiculaires à la surface (cf. tableau de la figure 25).

Ajoutons que ces modèles ne tiennent pas compte des inhomogénéités de la surface, comme ***les marches*** créées au moment du clivage. Il est reconnu que leur influence est très importante sur les propriétés structurales, électroniques et chimiques de la surface. Ces marches sont mises en évidence par la DEL [56-58]. Elles se traduisent en effet, par un élargissement des taches, voire par un dédoublement, la direction de ce dédoublement étant perpendiculaire aux marches. La DEL peut fournir aussi des renseignements quantitatifs sur les direction, hauteur et profondeur de ces marches au prix de quelques approximations.



DISTANCES

- b_1 : amplitude du déplacement normal à la surface des atomes de la 1° couche («buckling» = $2b_1$)
- δ_{12} : variation de la distance entre les 1° et 2° couches
- δ_{23} : variation de la distance entre les 2° et 3° couches
- d_1^{l} : amplitude du déplacement parallèle à la surface des atomes de la 1° couche
- d_2^{l} : amplitude du déplacement parallèle à la surface des atomes de la 2° couche
- b_2 : amplitude du déplacement normal à la surface des atomes de la 2° couche

VALEURS

- surface idéale : $b_1 = \delta_{12} = \delta_{23} = d_2^{l} = 0$; atomes 1 = 1'
- surface reconstruite de HANEMAN et al [52,53] : $b_1 = 0{,}145$ Å ; $\delta_{12} = +0{,}035$ Å ; $d_2^{l} = 0{,}072$ Å ; $\delta_{23} = d_1^{l} = b_2 = 0$

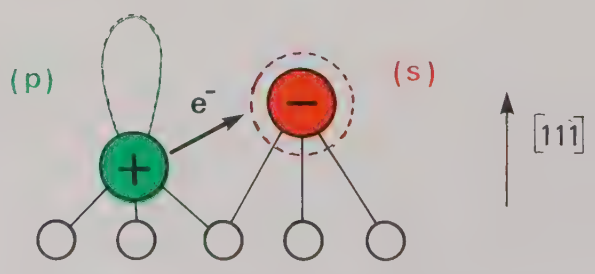


Figure 16 : Modèle en sillons proposé par HANEMAN et al [52.53] pour la surface Si (111) 2 x 1
a - plan (111) vue de dessus
b - coupe suivant le plan (110)
c - schéma de la déhybridation des atomes de surface avec la reconstruction

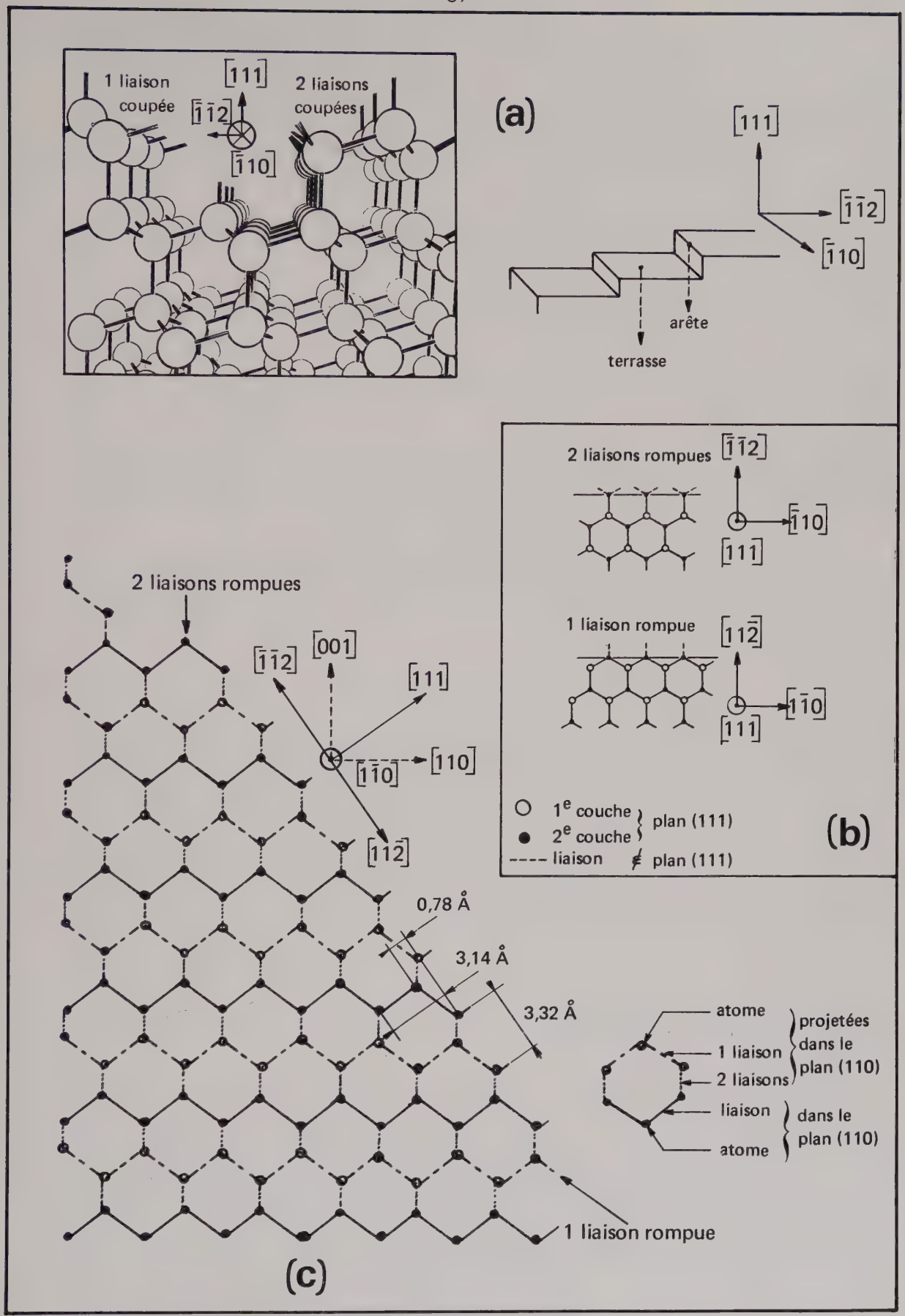


Figure 17 : Les deux types de marches d'arête $[1\bar{1}0]$ de la surface Si (111)

a - vue en perspective [180] le long de la direction $[1\bar{1}0]$

b - vue de dessus

c - coupe suivant le plan $(1\bar{1}0)$

Quelques propriétés cristallographiques méritent d'être résumées (figure 17). Dans ces marches, les arêtes sont les directions $<110>$ le long desquelles les atomes sont tous équivalents, les terrasses étant constituées par des plans (111). On passe d'une terrasse à une autre par des marches de hauteur maximale $d = a\sqrt{3}/3 = 3{,}14$ Å. (bien que formées d'une double couche d'atomes, on parle de marches monoatomiques). La figure 17 montre deux types de marches ayant pour arête la direction $[1\bar{1}0]$:

- celles dans la direction $[11\bar{2}]$ caractérisées par des atomes d'arête ayant deux liaisons rompues (elles pointent dans la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$).
- celles dans la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ caractérisées par des atomes d'arête ayant une liaison rompue (elles pointent dans la direction $[11\bar{2}]$).

Seul le premier type de marches est mis en évidence expérimentalement.

Dans le domaine des observations DEL, il convient de mentionner que la symétrie du cristal étant cubique, on peut avoir superposition de deux ou trois domaines. La figure de diffraction révéle alors des taches fractionnaires d'ordre 1/2 dans les directions équivalentes $<112>$.

En définitive, le modèle en sillons de HANEMAN semble admis mais les désaccords entre les premiers calculs [54,55] montrent bien que des progrès dans la connaissance de la surstructure 2 x 1 restent encore à faire.

3. – LA SURFACE Si (111) 7 x 7

Les premières figures de diffraction d'électrons lents faisant apparaître une reconstruction 7 x 7, datent déjà d'une vingtaine d'années [51,59]. Sans doute à cause de son extrême complexité, due à une maille élémentaire de grande taille contenant 49 atomes, cette surface a été l'objet de très nombreuses études. Celles-ci s'expliquent aussi par la stabilité thermodynamique de cette structure superficielle qui lui fait jouer un grand rôle dans plusieurs phénomènes comme la croissance cristalline. Toutefois, sa cristallographie demeure assez mal connue. Si les physiciens sont à peu près d'accord en ce qui concerne le modèle de la surface Si (111) 2 x 1, il n'en est pas de même pour la surface Si (111) 7 x 7, pour laquelle s'affrontent plusieurs écoles.

Les différents modèles proposés à partir des observations DEL peuvent schématiquement se regrouper en deux catégories :

- les modèles qui supposent un réarrangement important de la surface induit par la présence de défauts structuraux. Il se traduit par un changement notable de la densité des atomes de surface [51,60,61] (''rough models''). Les intéractions en surface mises en jeu sont donc fortes. L'exemple type est le modèle de lacunes (''vacancy model'') introduit par LANDER et al [51]. Ces défauts peuvent être aussi des atomes supplémentaires comme le suggère HARRISON [60] (''adatom model'') ou SNYDER et al (''milk stool model'', J. of Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1266).

- les modèles qui impliquent seulement une distorsion périodique des positions des atomes des dernières couches et de la charge électronique [62-69] (''smooth models''). Par conséquent, les interactions sont plus faibles en surface. Le modèle qui domine suppose une distorsion de grande amplitude [66-69] en forme de vague, de période 7 fois la maille idéale (''rippled model''). Ces déformations

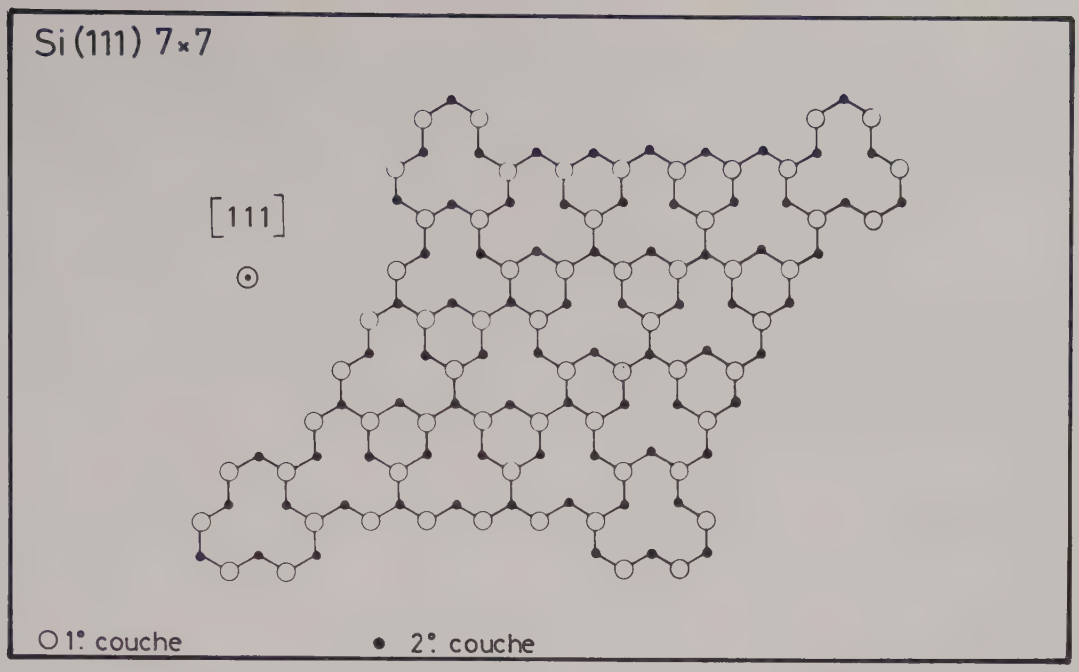


Figure 18 : Modèle de lacunes proposé par LANDER et al [51] pour la surface Si (111) 7 x 7

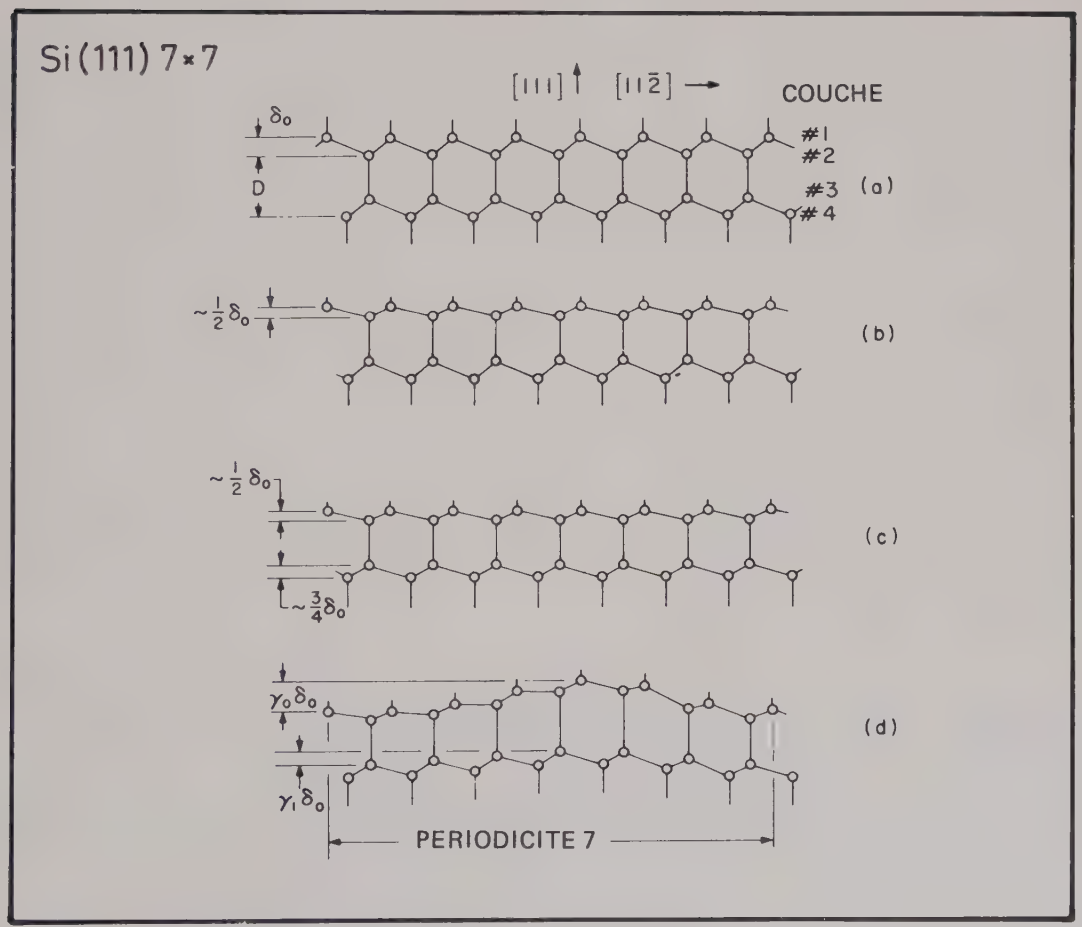


Figure 19 : Modèle d'ondulations proposé par MARK et al [66-69] pour la surface Si (111) 7 x 7

a - surface idéale : coupe suivant le plan (110) ($\delta_0 = 0{,}78\text{Å}$; D = 3,12Å)

b - relaxation des atomes de la 1° couche

c - relaxation des atomes de la 2° couche

d - ondulation périodique de la surface

du réseau de surface sont reliées à des processus de déhybridation [62,63], à la saturation des liaisons pendantes [59,70], à des instabilités dynamiques d'excitations périodiques de surface comme des phonons [71-73] ou d'ondes de densité de charges [74,75].

La grande quantité de résultats expérimentaux sur la surface Si (111) 7 x 7 ne permet pas malheureusement de trancher entre un modèle ou un autre. Ces résultats apparaissent en effet souvent contradictoires, les uns favorisant plus un modèle de lacunes et d'autres se comprenant mieux dans le cadre d'un modèle de type ondulations. Vers la fin des années 1970, c'est semble-t-il ***le modèle de lacunes*** de LANDER et al [51] qui apparaît le plus généralement admis, conséquence probable de l'insuffisance d'analyses DEL.

LANDER et al [51] supposent à l'intérieur de la cellule élémentaire l'existence de 13 lacunes (soit 13/49 = 26,5 % de sites vacants).et de 36 atomes (figure18).Les arguments en faveur de ce modèle proviennent de considérations théoriques, d'études d'adsorption, surtout avec le chlore [76-80] et des différences observées entre les surfaces Si (111) 2 x 1 et 7 x 7. Ces comparaisons s'appuient sur des expériences de photoémission [81], des mesures des paramètres d'énergie en surface [70,82,83] et d'analyses spectroscopiques diverses [84-86]. Elles incitent à penser que le modèle en sillons, retenu pour la surstructure 2 x 1, ne convient pas pour décrire la surstructure 7 x 7. Enfin, l'hypothèse de lacunes rend compte aussi de la température de transition entre les deux surstructures, longtemps considérée comme élevée [83,94,95] et qui supposait une forte mobilité.

Néanmoins, beaucoup d'expériences de chimisorption restent mal comprises dans le cadre d'un modèle de lacunes [76,80,87-93]. Cela plaide en faveur du ***modèle de type ondulations*** suggéré par MARK et al [66-69]. Il convient de rappeler que ce modèle (figure 19) suppose la superposition d'une "graphitisation" de la double couche de surface à une ondulation périodique (de période 7 fois la maille idéale). C'est la première fois qu'une épaisseur importante de la zone de surface est considérée. Ce modèle a ainsi le mérite de prendre en compte, dans une analyse cinématique, certaines propriétés particulières de symétrie et de dépendance en énergie mises en évidence expérimentalement dans ces études de DEL. Ces arguments nouveaux tendent à écarter le modèle de lacunes. Toutefois, le modèle de MARK et al, pas mieux que d'autres, explique de façon satisfaisante le comportement de tel ou tel adsorbat sur la surface Si (111) 7 x 7.

Pour des informations plus détaillées et convaincantes sur la cristallographie de la reconstruction 7 x 7, des calculs dynamiques à partir des observations DEL seraient certainement très utiles, mais paraissent irréalisables, étant donné les dimensions de la maille et les temps nécessaires de calcul sur ordinateur.

Vers la fin des années 1970, en ce qui concerne la surface Si (111) 7 x 7, on peut résumer la situation en disant que le modèle de lacunes de LANDER bien que déjà ancien, reste à peu près admis. Cependant, il commence à être remis en cause car il rend compte très inégalement des résultats expérimentaux, notamment en chimisorption. Sur la base d'analyses de DEL plus récentes (1977), certains auteurs tendent à lui préférer des modèles qui supposent un profil ondulé de la surface.

4. – LA SURFACE Si (111) 1 x 1

Cette dénomination de structure 1 x 1 est impropre, car elle laisse supposer que la maille superficielle est identique à celle extrapolée d'une simple section du volume. Il est vrai, qu'après certains traitements particuliers souvent très différents, la surface Si (111) révèle une structure 1 x 1 en DEL et chimiquement propre en AUGER. Mais la question demeure de

savoir si la surface Si (111) 1 x 1 ainsi obtenue est réellement ordonnée et,si chaque mode de préparation conduit à la même surface. De plus, cette surface propre "non reconstruite" (mais peut-être relaxée ou contractée) peut représenter un excellent point de départ pour des études théoriques d'effets de surface. Enfin, nous pouvons ajouter qu'il semble acquis maintenant que la transition 2 x 1 → 7 x 7 ne passe pas par la structure intermédiaire 1 x 1, comme on l'a cru longtemps [83,94,95].

Généralement, les structures 1 x 1 sont thermodynamiquement instables en-dessous de 900° C. La stabilité n'est obtenue à basse température que par adsorption d'atomes étrangers. Une figure de diffraction 1 x 1 est en effet observée, quand on stabilise à température ambiante, par trempe rapide ("quenching"), une surface Si (111) 7 x 7 chauffée à 900° C, sur laquelle on avait déposé au préalable de faibles quantités d'atomes de Te [96,97] ou de Cl [76]. La surface obtenue a-t-elle une structure 1 x 1 idéale (éventuellement relaxée) ou n'est-elle simplement qu'une réminiscence de la surstructure 7 x 7 ? Le problème reste posé encore aujourd'hui car la DEL et la photoémission aboutissent à des conclusions opposées.

En effet, l'analyse des spectres I(V) en DEL suggère une surface faiblement contractée [76,96,97] en bon accord avec les estimations théoriques [50,98,99]. Or une structure Si (111) - (1 x 1) Te idéale et ordonnée au sens strict des termes, peut paraître surprenante quand on sait que la transition 7 x 7 → 1 x 1 vers 870° C est de type ordre-désordre [100,101]. De plus, des études de photoémission très récentes montrent qu'il n'y a pas d'états de surface, dans la bande interdite, caractéristiques de la surface idéale [102]. Enfin, les spectres de photoémission de la structure 1 x 1 sont très voisins de ceux de la structure 7 x 7.

Actuellement, les physiciens s'intéressent tout particulièrement aux structures 1 x 1 obtenues par irradiation laser où des contractions superficielles sont mises en évidence [103-105].

Au vue de ces quelques exemples, le cas apparemment simple de la surface Si (111) 1 x 1 n'est pas encore parfaitement bien compris et expérimentalement bien maîtrisé.

5. – CONCLUSION

En conclusion, les modèles retenus pour décrire les deux principales reconstructions de la surface Si (111) sont les suivants vers la fin des années 1970 :

- ***Pour la structure 2 x 1,*** l'accord est presque général sur le modèle en sillons ("buckled model") de HANEMAN et al [52,53] qui suggère des déplacements verticaux des atomes de la première couche avec montée et descente successives de rangées d'atomes

- ***Pour la structure 7 x 7,*** deux types de modèles
  - le modèle de lacunes ("vacancy model") de LANDER et al [51] où des atomes sont retirés
  - les modèles de type ondulation ("buckled" [53] et "rippled" [66-69] models) ont de nombreux partisans. Le premier, retenu sans conviction pendant longtemps est remis en cause au profit des modèles du deuxième type.

III. – ETATS ELECTRONIQUES DE SURFACE DE LA FACE (111) DU SILICIUM

Notre étude se situe dans la chronologie historique et scientifique des travaux nombreux sur la structure électronique de la surface (111) du silicium [25,106-108]. Ce paragraphe a pour objectif d'en évoquer les étapes les plus marquantes jusqu'à la fin des années 1970, pour les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7. L'accent est mis notamment sur les études de travail de sortie, les mesures optiques principalement en réflectivité interne, les expériences de pertes d'énergie d'électrons lents et de photoémission intégrée. Enfin, sont mentionnés les rares résultats de photoémission angulaire.

1. – PREMIERS RESULTATS SUR LA SURFACE Si (111) 2 x 1

L'existence des états de surface dans les semiconducteurs est postulée par BARDEEN [109] (1947) pour expliquer la courbure de bande liée aux contacts métal-semiconducteur. Les études expérimentales qui suivent rapportent une analyse détaillée de la zone de charge d'espace, à savoir une détermination des caractéristiques électroniques en surface comme le travail de sortie ou la hauteur de barrière. La présence d'états de surface n'est mise en évidence, que d'une façon indirecte jusqu'aux environs des années 1970. On s'intéresse essentiellement aux transitions possibles impliquant des bandes d'états situées au voisinage de la bande interdite, la position de ces bandes étant connue de façon approximative.

Dans le cas de la face (111) du silicium, un travail de pionniers est réalisé par ALLEN et GOBELI (1962). Pour une grande variété de dopages [110-112], ils entreprennent des mesures de rendement et de distribution énergétique pour des énergies de photons inférieures à 6,2 eV, sur des surfaces clivées ou nettoyées [113,114]. Ces deux auteurs sont déjà à même de supposer à partir de leurs observations que ces états de surface existent sous forme de deux bandes : l'une située au-dessus du niveau de Fermi E_F et l'autre au-dessous de E_F. Mais, leur gamme réduite d'énergie de photons ne leur permet pas de déterminer avec précision la position de ces bandes d'états de surface.

D'autres études, à partir de techniques diverses et portant sur une grande variété d'échantillons, viennent confirmer indirectement l'existence d'états de surface au voisinage de la bande interdite. Citons pour mémoire celles basées sur des mesures de conductivité [114-118], de travail de sortie [119], de R.P.E. [120], d'émission de champ [121], de spectroscopie de neutralisation d'ions [122], d'ellipsométrie [123,124].

Une étape importante est franchie grâce aux travaux de CHIAROTTI et al [84] (1971). Ils apportent en effet une contribution marquante avec la possibilité de mettre en évidence des transitions impliquant des états de surface. Pour cela, ils éclairent une surface Si (111) clivée avec un rayonnement lumineux d'énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite. Ils mesurent l'intensité transmise après plusieurs réflexions internes et en déduisent une bande d'absorption importante. Celle-ci a un seuil et un maximum situés respectivement à 0,26 eV et 0,45 eV (figure 20). Cette bande a la particularité de disparaître quand la surface est soumise à une adsorption d'oxygène. CHIAROTTI et al interprètent cette absorption à partir de transitions directes entre deux bandes d'états de surface : l'une occupée et l'autre vide, séparées de 0,26 eV. Ces résultats sont confirmés par des mesures de réflectivité externe [125] et de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (PEEL) [86,116].

Des transitions cette fois indirectes, entre la bande de valence et des états de surface inocuppés, sont observées par MÜLLER et MÖNCH [127,128] (1971-74) dans leurs études de photoconductivité de surface. Dans ces expériences, l'énergie de la lumière excitatrice, inférieure

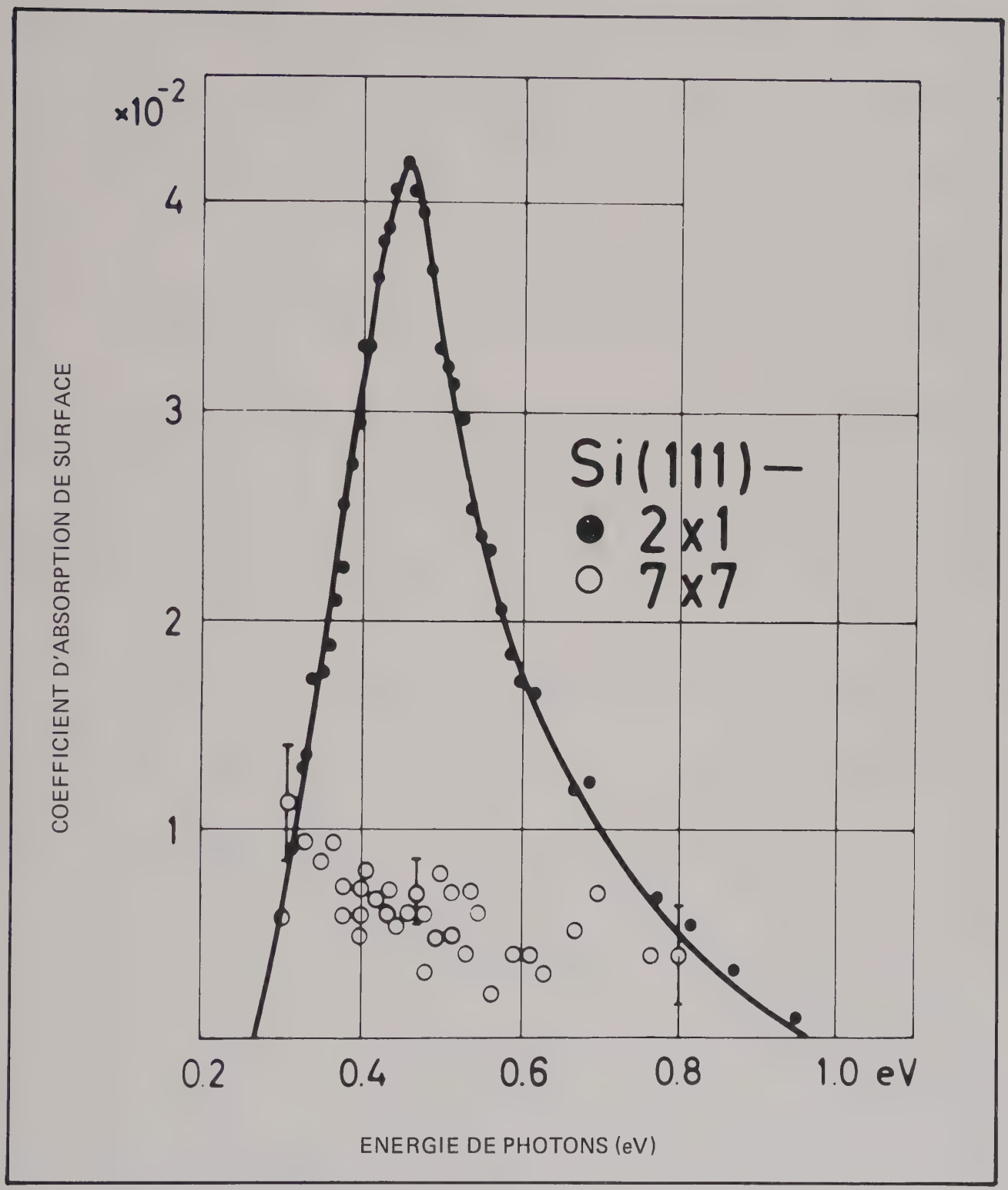


Figure 20 : Coefficient d'absorption de surface des surfaces Si (111) 2 x 1 et Si (111) 7 x 7 d'après CHIAROTTI et al[84]

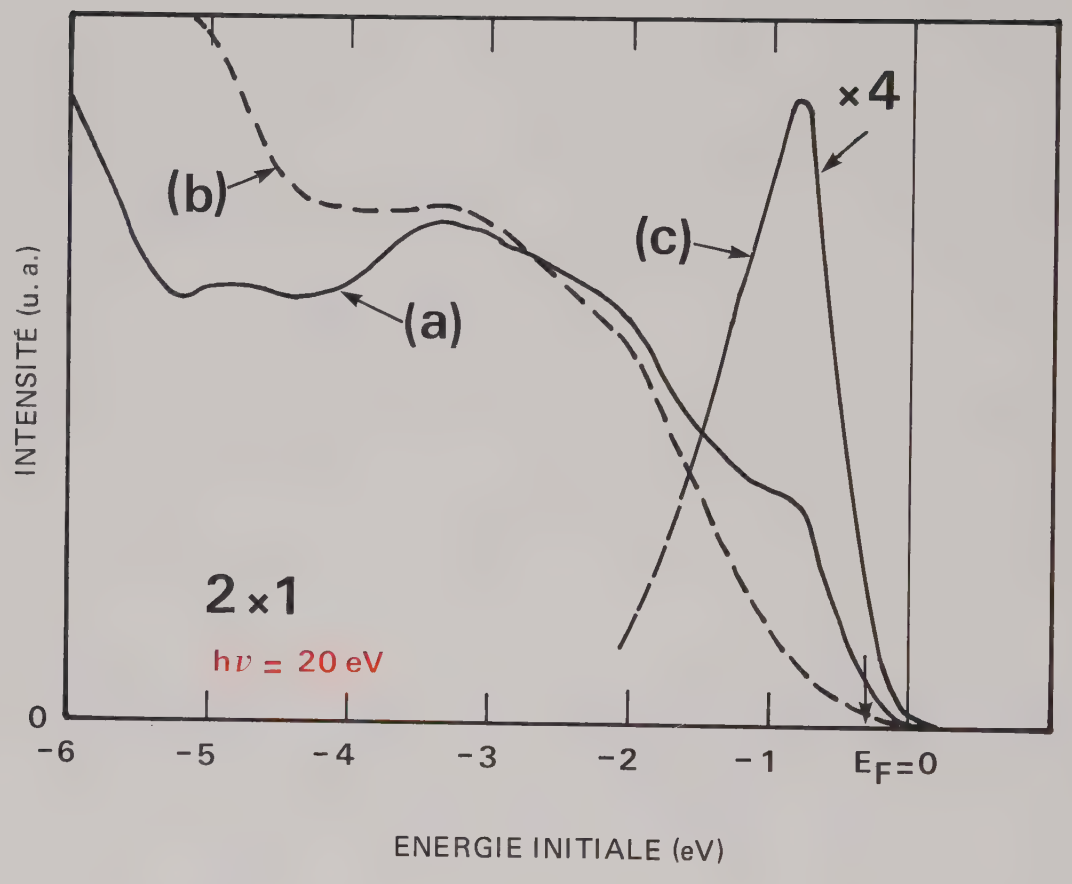


Figure 21 : Courbes de photoémission intégrée de Si (111) 2 x 1 d'après EASTMAN et al [26]
a - 30 minutes après divage
b - 7 heures après clivage
c - différence entre les courbes (a) et (b)

à celle de la bande interdite augmente la densité de porteurs libres. Le seuil, égal à 0,55 eV, du coefficient d'absorption déduit du signal de photoconductivité, indique, par rapport au sommet de la bande de valence, la position minimale de la bande d'états vides.

2. – PREMIERS RESULTATS SUR LA SURFACE Si (111) 7 x 7

La surface reconstruite Si (111) 7 x 7 attire aussi la curiosité des physiciens mais dans une moindre mesure. Certes ALLEN et GOBELI [113] notent des différences dans les propriétés photoélectriques des deux reconstructions. Mais ils peuvent difficilement interpréter leurs résultats en termes d'états de surface, en partie à cause de leur gamme limitée d'énergie d'excitation ($h\nu \leqslant 6{,}2$ eV).

Avec des énergies de photons comparables, ERBUDAK et FISCHER [82] étudient plus particulièrement l'effet du recuit sur les propriétés électroniques de surface. Ils soulignent le fait que celles-ci dépendent fortement de la structure superficielle, comme le notent également AUER et MÖNCH [94].

Toutefois, il semble que ce soit sur la surface Si (111) 7 x 7 que sont mises en évidence pour la première fois des transitions impliquant des états et des résonnances de surface localisés, non plus près de la bande interdite, mais nettement plus loin du niveau de Fermi. A partir de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (PEEL), ROWE et al [129-131] distinguent en effet trois transitions S_1, S_2 et S_3. En admettant un même état final, elles sont supposées impliquer des états de surface situés respectivement aux environs du sommet, du milieu et du bas de la bande de valence. Ces états supplémentaires sont associés aux liaisons arrières.

3. – RESULTATS DE PHOTOEMISSION ET INFLUENCE DE LA RECONSTRUCTION

Dans le domaine de la photoémission, il convient de mentionner les premiers travaux de VAN LAAR et SCHEER [132] et d'autres résultats très ponctuels [133,134].

En fait, l'étude des états de surface à partir de la photoémission ne réalise des progrès très sensibles qu'en 1972, grâce aux investigations de EASTMAN et GROBMAN [26] et WAGNER et SPICER [27]. Les courbes de distribution énergétique qu'ils rapportent, sont obtenues en mesurant sur des ***échantillons clivés,*** la photoémission intégrée sur tout le demi-espace. Leur gamme d'énergie de photons sensiblement plus étendue permet d'observer un fort épaulement près du sommet de la bande de valence, avec une queue d'états non négligeable s'étendant dans la bande interdite (figure 21). Cette structure est attribuée à des états de surface car elle disparaît après contamination de la surface [26] ou adsorption d'oxygène [27,135]. Par ailleurs, elle n'est pas affectée par la modulation des éléments de matrice produite lors d'une variation de l'énergie d'excitation. Enfin, ils relient cette bande de surface aux états de liaisons rompues ou pendantes, avec un état de surface par liaison rompue [27].

Néanmoins, les résultats sont un peu différents d'un groupe à l'autre. EASTMAN et GROBMAN [26] observent un état situé vers 0,75 eV sous le niveau de Fermi tandis que WAGNER et SPICER [27] trouvent deux états localisés vers 1,1 eV et 0,5 eV sous le niveau de Fermi et relient l'existence du deuxième état à la présence de marches. L'ensemble de ces résultats est globalement confirmé par des expériences de neutralisation d'ions réalisées par HAGSTRUM et BECKER [122].

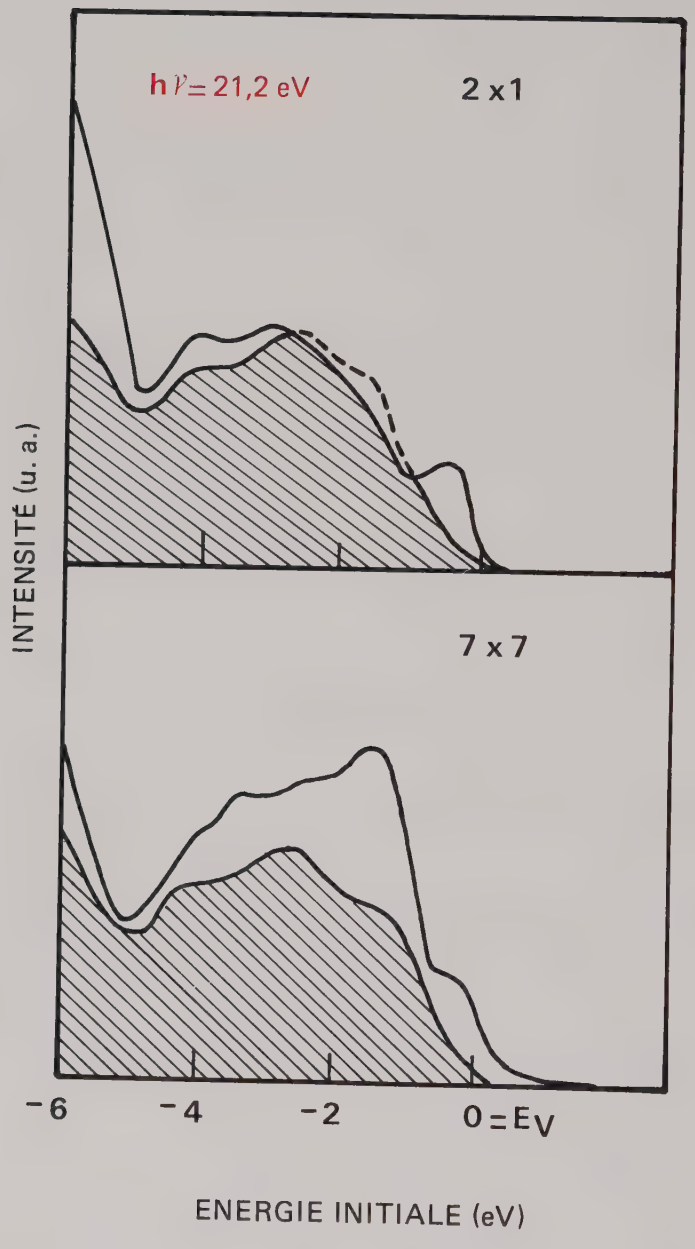


Figure 22 : Courbes de photoémission intégrée des surfaces Si (111) 2 x 1 et Si (111) 7 x 7 d'après ROWE et al [81]
(la zone hachurée représente la contribution des états de volume)

Les premiers résultats relatifs à des ***surfaces nettoyées*** par recuits sont dus à ROWE [136], deux ans plus tard, dans une gamme d'énergie de photons encore assez réduite (6-11 eV).

On constate, en effet, que ces premières mesures de photoémission intégrée sur la surface Si (111) sont obtenues le plus souvent pour une gamme peu étendue de faibles énergies [28]. L'influence de la reconstruction est cependant déjà mise en évidence : la surface clivée révèle un seul état de surface approximativement vers - 0,8 eV, la surface chauffée en revanche, montre deux structures aux environs de - 0,4 eV et - 1,1 eV. D'une manière générale, les quelques désaccords d'une courbe à l'autre trouvent une explication liée à des différences dans les conditions expérimentales : le dopage, la morphologie superficielle dépendant du mode de préparation, l'énergie d'excitation, l'acceptance angulaire de l'analyseur, l'angle d'incidence de la lumière etc . . . En outre, on peut noter qu'il n'est pas fait mention d'observations DEL, parallèlement à ces premières analyses de photoémission.

Une deuxième étape significative est réalisée par de nouvelles investigations de ROWE et al, [81,86,138] sur surfaces clivées et nettoyées entreprises cette fois à de plus hautes énergies de photons (1974-75), qui permettent de sonder la quasi-totalité de la bande de valence. La photoémission s'affirme alors comme la méthode la mieux adaptée à l'étude des états de surface, surtout si elle est combinée, comme c'est le cas des expériences de ROWE et al, à des moyens de caractérisation cristallo-chimique (DEL, spectroscopie AUGER). Il devient possible de comparer plus valablement les spectres de photoémission des deux surfaces reconstruites 2 x 1 et 7 x 7 (figure 22). En ce qui concerne la surstructure 7 x 7, ROWE et al identifient un état de surface situé près du sommet de la bande de valence et quatre résonnances de surface. Certaines de ces structures correspondent aux états initiaux des transitions PEEL [129]. Pour la surstructure 2 x 1, les positions des structures à - 0,5 eV et - 11,7 eV respectivement associées aux liaisons pendantes et arrières s'accordent bien avec les résultats de photoémission [26,27]. ROWE et al proposent un modèle de densité d'états de surface pour rendre compte de l'ensemble des résultats. La densité d'états non négligeable visible près du niveau de Fermi (''metallic edge'') dans le cas de la surface 7 x 7 les convainc que cette surface est plus métallique que la surface 2 x 1.

Sur la lancée de ces trois premières études [26,27,138], l'activité se poursuit. Les techniques s'affinent et les résultats s'accumulent : les physiciens prennent conscience de l'importante corrélation entre les propriétés électroniques et la morphologie superficielle, notamment les défauts. Aussi, il est clair que la surface de clivage, chimiquement propre, n'est pas cristallographiquement parfaite et reproductible. ***Les marches,*** dont la géométrie est bien connue à partir de la DEL [56] commencent à être invoquées pour expliquer certains résultats [56-58]. Ainsi en photoémission, ROWE et al [139,140] montrent que les spectres dépendent fortement de la densité de marches créées par le clivage. Si celle-ci est importante, une nouvelle structure apparaît entre le sommet de la bande de valence et le niveau de Fermi.

Les études progressent activement et parviennent à des résultats qui confirment les différences entre les deux reconstructions. A cet égard, de nouvelles mesures de réflectivité infrarouge de CHIAROTTI et al [85] méritent d'être signalées. La bande d'absorption optique si caractéristique de la surstructure 2 x 1 n'est plus visible après le recuit qui provoque la surstructure 7 x 7 (figure 19). Toutefois, la bande résiduelle disparaît complètement après adsorption d'oxygène. Au nombre de ces activités, signalons aussi que ROWE et al [86,130,131] entreprennent une étude PEEL sur la surface 2 x 1 analogue à celle réalisée sur la surface 7 x 7, puis les reprennent toutes deux avec une résolution plus poussée.

Pour terminer ce panorama des études relatives à la structure électronique de la surface Si (111), il convient de mentionner celles faites à partir de la spectroscopie de rende-

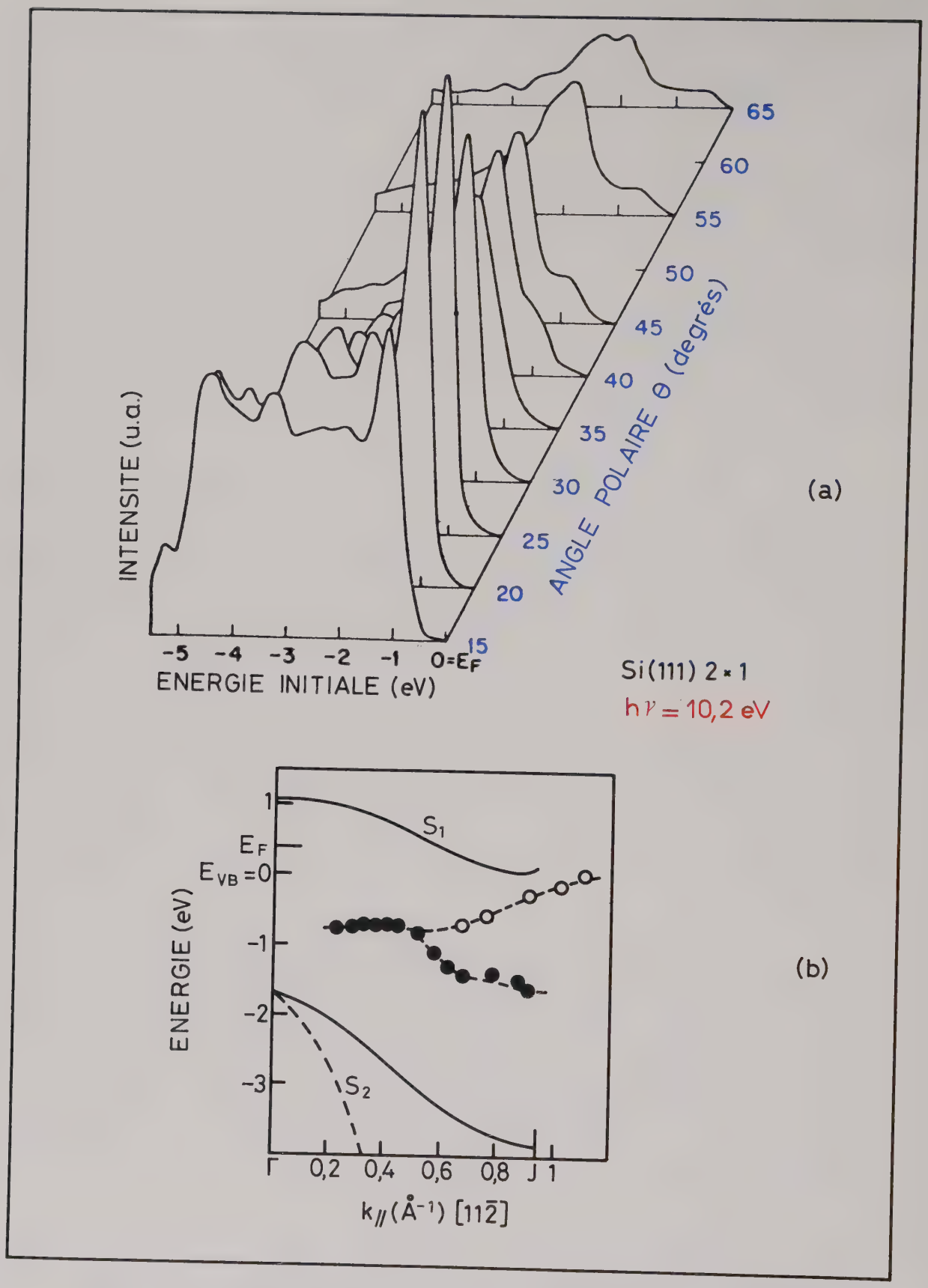


Figure 23 : Résultats de photoémission angulaire de la surface Si (111) 2 x 1 d'après TRAUM et al [144]
a - courbes pour différents angles polaires dans la direction [11$\bar{2}$]
b - dispersion des états de surface représentée par des points noirs (pic) et blancs (épaulement) comparée à un calcul de PANDEY et al [146]

ment de photoémission [30,141,142]. Cette technique apporte une connaissance précise des caractéristiques électroniques de surface par la détermination des distributions d'états de surface au voisinage de la bande interdite. Les expériences réalisées par GUICHAR et al (1975) montrent très bien l'influence de la surstructure superficielle et insistent sur le rôle important des défauts de surface. Le passage de la surstructure 2 x 1 à la surstructure 7 x 7 s'accompagne d'une modification du travail de sortie d'environ 0,35 eV qui passe de 4,85 à 4,50 eV. En revanche, l'énergie d'ionisation s'écarte peu de sa valeur, égale à 5,35 eV. Enfin, le dopage apparaît comme un paramètre sur lequel on peut jouer pour séparer les contributions de surface et de volume. En effet, selon la densité de porteurs, la contribution d'états de surface peut être masquée par celle des états de volume.

4. – PHOTOEMISSION ANGULAIRE : PREMIERS RESULTATS SUR LES SURFACES Si (111) 2 x 1 et 7 x 7

ROWE, TRAUM et SMITH [143,144] en 1974 sont les premiers à prouver la puissance de la photoémission angulaire pour les études de la surface Si (111). Ils étudient *la face clivée* avec des photons non polarisés de 10,2 eV qui viennent frapper l'échantillon sous incidence normale. Malgré une résolution angulaire moyenne [145], leurs investigations montrent qu'il est possible de favoriser l'observation des structures provenant de la surface plutôt que celles issues du volume, pour des conditions particulières d'analyse. Ainsi la figure 23-a montre que vers $\theta \simeq 25°$, l'amplitude du pic de surface est maximale. Sur le flanc de celui-ci, on note l'apparition d'un épaulement quand θ augmente. La position de ces pics varie avec l'angle polaire permettant de tracer la structure de bande à deux dimensions (figure 23-b).

L'angle azimuthal est choisi de façon à ce que $k_{//}$ soit dirigé suivant la direction $[11\bar{2}]$, laissant supposer que la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ est analysée (plutôt que $\bar{\Gamma}\bar{J}$ indiqué sur la figure 23-b). Enfin, une étude à $\theta = 30°$ en fonction de l'angle azimuthal met en évidence une symétrie d'ordre trois : l'intensité du pic principal varie suivant trois lobes centrés sur les directions<211>.

L'interprétation de ces résultats n'est pas claire, comme nous le verrons dans le paragraphe réservé à l'aspect théorique. L'état de surface dû aux liaisons pendantes a une symétrie sp_z et on devrait s'attendre à observer une symétrie cylindrique autour de la normale à la surface. Malheureusement, le maximum d'émission trouvée vers 25° présente un tracé azimuthal lobé de symétrie trois. Par ailleurs, la position énergétique de ce pic est telle qu'elle se trouve à mi-chemin entre les bandes calculées par PANDEY et PHILLIPS [146] pour les états de liaisons pendantes et arrières. Il faut souligner que ces calculs sont entrepris pour la surface 1 x 1 relaxée, mais non reconstruite. Ils ne peuvent reproduire valablement, on s'en doute, les résultats obtenus sur la surface Si (111) 2 x 1. ROWE et al d'ailleurs suggèrent que le pic de surface intense observé près du niveau de Fermi implique des orbitales associées à la fois aux liaisons pendantes et arrières.

Il est clair que l'anisotropie observée, la position et le dédoublement de ce pic ne s'expliquent pas avec les théories existantes. Le paragraphe suivant montre que les travaux de ROWE et al motivent les théoriciens à reprendre leurs calculs en incluant la reconstruction.

Leur regain d'intérêt permet plus récemment (1978) à PARKE et al [147] de trouver un excellent mais surprenant accord avec leurs résultats de photoémission angulaire.

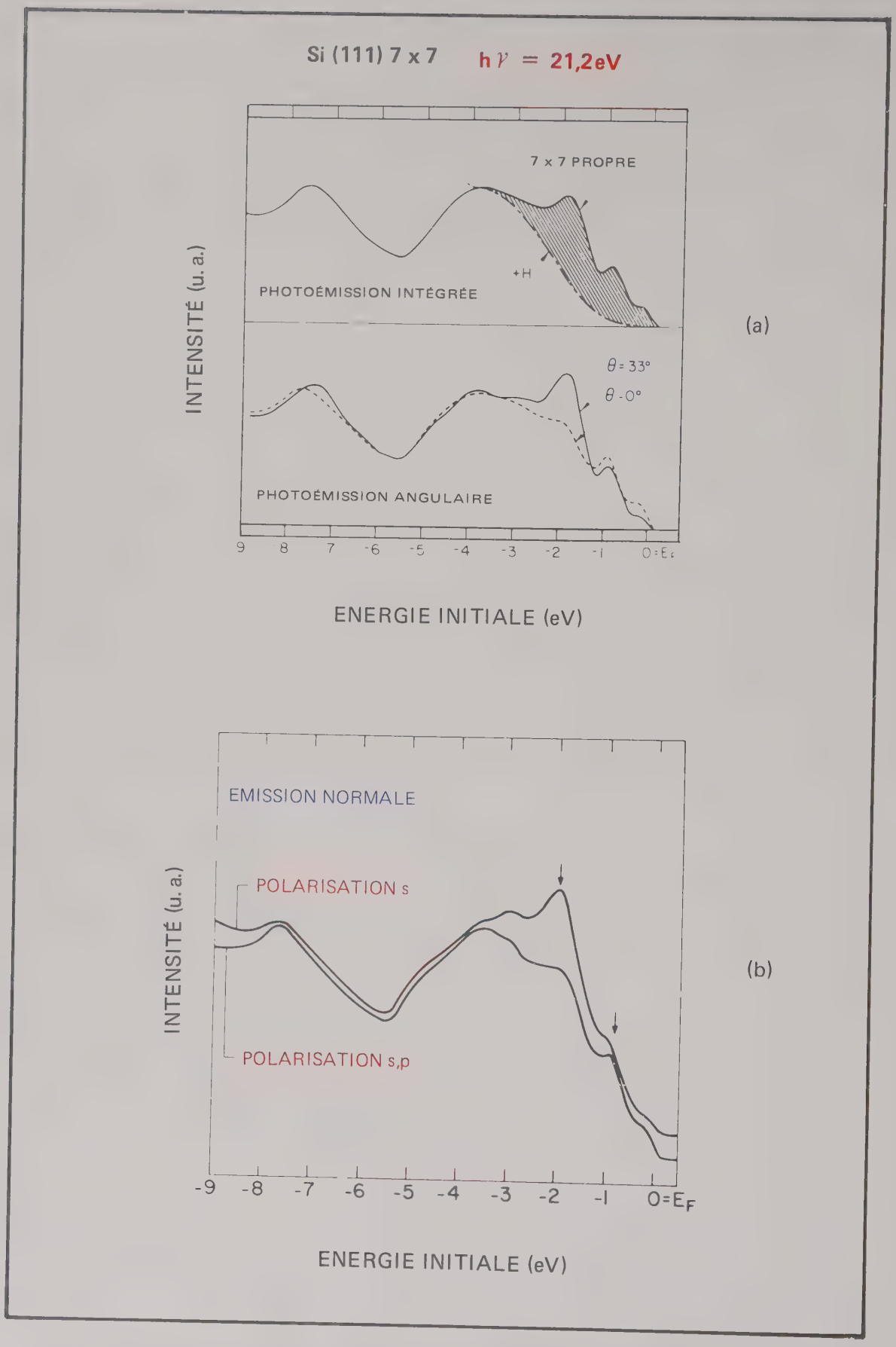


Figure 24 : Résultats de photoémission angulaire de la surface Si (111) 7 x 7 d'après EASTMAN et al [149]

a - comparaison entre photoémissions intégrée et angulaire
b - influence de la polarisation

Avec une faible résolution [148], ils sondent la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ en envoyant sur la surface clivée, des photons non polarisés (21, 2 eV) sous une incidence de 55°. Ils rapportent une dispersion de 0,4 eV de la bande située la plus près du sommet de bande de valence et une attribution de toutes les structures observées entre 0 et - 4eV à des états de surface. Ils soulignent aussi que la forme et la position des pics de photoémission sont sensibles à la qualité du clivage.

Ce n'est qu'en 1978 seulement, à l'occasion de la 14ème conférence internationale sur la physique des semiconducteurs à Edimbourg, que EASTMAN et al [149], présentent les premiers résultats sur *la surface Si (111) 7 x 7* obtenus à partir de la photoémission angulaire. La complexité de la surface (grande maille et donc petite zone de Brillouin), l'absence de calculs théoriques et donc la difficulté d'interpréter les résultats, expliquent sans doute ces résultats tardifs, qui font suite d'ailleurs au nombre en fait assez limité d'expériences de photoémission intégrée réalisées par ROWE et al [81,122,138].

EASTMAN et al [149] confirment avec leurs travaux sur la surface Si (111) 7 x 7, que la photoémission angulaire constitue un précieux outil pour les études de surface : elle permet ainsi de distinguer les états de surface (figure 24-a). Ils confirment également l'existence d'une densité d'états non négligeable au voisinage de E_F. Se basant sans doute sur l'idée de PANDEY [150], selon laquelle ces états sont associés à des liaisons pendantes de nature différente, donc liés à des orbitales de type différent, EASTMAN et al étudient l'influence de la polarisation (figure 24-b). A partir de règles de sélection [46], ils déterminent les symétries des différents états de surface. En termes de modèles, ils s'appuient sur les récents calculs de PANDEY [150] pour conclure que l'ensemble de leurs résultats est cohérent avec un modèle de lacunes [51], peut-être avec un modèle de sillons [53], mais pas avec un modèle d'ondulations [66-69].

5. – CONCLUSION

Pour résumer, on s'aperçoit que, jusqu'à un passé très récent, malgré le très grand nombre d'études faites sur la structure électronique de la surface Si (111), les états de surface au voisinage du sommet de la bande de valence demeurent mal connus.

On peut retenir des travaux déjà anciens en ***photoémission intégrée*** sur les surstructures 2 x 1 [26,27] et 7 x 7 [136] malheureusement faits à très basse énergie de photons et sans caractérisation DEL et des mesures (pas directes) en réflectivité interne [84,85]. Ils révèlent des différences entre les deux reconstructions, confirmées par une analyse de ROWE et al [81] par photoémission.

La ***photoémission angulaire*** en est encore aux premiers balbutiements. Si elle apparaît la technique la mieux adaptée aux études de surface, les résultats sur la surstructure 2 x 1 [143,144,147] sont peu nombreux et entachés d'incertitude notamment dans la nature des directions explorées et des clivages. Enfin, à la fin des années 1970, une seule étude à caractère exploratoire a été effectuée sur la surstructure 7 x 7 [149].

Enfin, il est important de noter que toutes ces expériences apportent la preuve que les caractéristiques électroniques sont très sensibles à la chimie superficielle.

IV. – LES ETUDES THEORIQUES

Le paragraphe a pour objectif d'évoquer les étapes importantes dans le cheminement des théoriciens à savoir : l'étude tout d'abord de la surface idéale puis relaxée, les effets

de la reconstruction 2 x 1 et les raffinements possibles, enfin les premiers calculs sur un système plus complexe, la surface Si (111) 7 x 7. Auparavant, nous nous proposons de montrer que, les résultats expérimentaux du paragraphe précédent peuvent déjà se comprendre assez simplement dans une approche de liaisons fortes, sans recourir à tout un "arsenal" d'équations.

1. – INTRODUCTION

Cette grande quantité de résultats expérimentaux s'accompagne d'une intense activité sur le plan théorique [29,151], qui ne prend réellement son essor, qu'avec l'étude approfondie de APPELBAUM et HAMANN [152-155] vers 1973 par une méthode de calcul assez sophistiquée (utilisant des pseudo-potentiels). Jusque là, en effet, dans le domaine des semiconducteurs, seuls des calculs sur les états électroniques de la surface du diamant [156,157] et de l'arséniure de gallium [158] sont entrepris, ainsi que quelques rares études sur le germanium et sur d'autres faces du silicium [159-161].

C'est à notre connaissance, HIRABAYASHI [162] (1969) qui, le premier, présente un calcul d'états de surface de Si (111), en utilisant une méthode de liaisons fortes : il montre l'existence d'une bande d'états de surface située dans la partie inférieure de la bande interdite. Puis, des approches un peu différentes sont tentées par JONES [163] et par YNDURAIN et ELICES [164] (1972). Ils précisent que la bande d'états de surface peut s'étendre sur une gamme d'énergie légèrement supérieure à l'extension de la bande interdite. BORTOLANI et al [165] (1973) calculent une densité locale d'états avec un pic très marqué près du sommet de la bande de valence.

Les travaux de APPELBAUM et HAMANN [152-155] qui suivent, marquent le début d'une forte production qui fait appel, soit à des méthodes de calcul très élaborées (par exemple celle des pseudo-potentiels), soit à un formalisme plus souple de liaisons fortes. Ces deux types d'approche sont issus des techniques de calcul largement développées pour les structures de bande de volume. Les premières, si elles traitent le problème généralement de façon complète et précise, mettent en oeuvre des moyens de calcul assez lourds. En revanche, une méthode de liaisons fortes empruntée à la chimie, apporte une compréhension plus rapide (et économique) des résultats, qui en contrepartie peuvent être qualitativement discutables. Afin de ne pas apesantir l'exposé, nous donnons en appendice quelques particularités de ces deux approches et leur application au cas des surfaces. Notre information provient des nombreux ouvrages et articles de revues, qui traitent abondamment du problème [151,166-171].

2. – NOTION D'ORBITALE PENDANTE DANS UNE APPROCHE DE LIAISONS FORTES

Une approche de liaisons fortes a le séduisant avantage, pour des systèmes covalents comme le silicium, de conduire à des résultats qui s'interprètent en termes d'orbitales hybrides localisées le long des liaisons covalentes. S'il y a rupture de celles-ci, au voisinage d'une surface par exemple, produisant des orbitales pendantes, cette approche permet aussi de comprendre *le lien entre liaisons pendantes et états électroniques dans la bande interdite.*

Le silicium est un cristal à coordination tétraédrique, où chaque atome a quatre plus proches voisins équivalents. Les électrons appartiennent à des orbitales hybrides de type sp^3 qui pointent suivant les quatre directions du tétraèdre. Si on ne considère que les intéractions entre paires d'orbitales situées le long d'une même liaison, le cristal est équivalent à un ensemble de molécules diatomiques. Il est donc caractérisé par un système à deux niveaux d'énergie, liant et antiliant du fait de l'hybridation sp^3. Ces deux niveaux s'élargissent en bandes de valence et de conduction à cause de la délocalisation des électrons d'une liaison à une autre sur le même atome, du fait que $E_s \neq E_p$ (en terme LCAO).

Dans le cas d'une surface idéale (non relaxée et non reconstruite), chaque atome conserve la même position qu'en volume. Toutefois son nombre de plus proches voisins est plus faible. En termes d'orbitales sp^3, trois sont dirigées suivant les liaisons avec les atomes du plan atomique inférieur et apportent leur contribution aux bandes de valence et de conduction. Une orbitale demeure non appariée,et correspond à la liaison pendante pointant vers le vide perpendiculairement à la surface. Dans une simple description moléculaire, l'énergie du niveau correspondant est localisée dans la bande interdite, à mi-chemin exactement entre niveaux liant et antiliant . Comme en volume, ce niveau s'élargit et forme une bande d'états de surface. De plus, comme il n'y a qu'un seul électron par liaison pendante, cette bande est à moitié pleine, et la surface de silicium prend un caractère métallique. Cela est vrai dans l'hypothèse des corrélations électroniques faibles.

Mais cette conclusion ne s'accorde pas avec les résultats expérimentaux. Or, il est plus naturel de penser qu'un tel système réduira spontanément sa symétrie afin d'abaisser l'énergie des états situés dans la moitié occupée de la bande de surface et ainsi de stabiliser énergétiquement la surface. La conséquence est l'introduction d'une bande interdite entre états occupés et inoccupés (comme cela a été observé expérimentalement [84]).La surface retrouve un caractère semiconducteur. Cette distorsion subie par la surface, qui rompt la symétrie, est bien connue sous le nom d'effet Jahn-Teller dans le cas des molécules. Pour les solides, on parle plus volontiers de reconstruction. Cette argumentation est à l'origine du modèle en sillons (''buckled model'') introduit pour décrire la surface reconstruite Si (111) 2 x 1 [53]. Elle néglige l'hypothèse de corrélations électroniques fortes (U (intégrale de coulomb) » Vij (intégrale de saut)).

3. – LA SURFACE NON RECONSTRUITE Si (111) 1 x 1

Les travaux de APPELBAUM et HAMANN sur le sodium [172] et sur le silicium [152-155] vers 1973-74, constituent comme nous l'avons dit en introduction, une étape importante dans les calculs de structure électronique de surface, due à l'emploi pour la première fois d'une technique autocohérente de pseudopotentiels, jusque là appliquée au volume. Leur méthode, décrite en appendice, combine un traitement en pseudopotentiels dans un plan parallèle à la surface, avec une approche ''cellulaire'' dans la direction perpendiculaire à la surface. Appliquée tout d'abord à la surface idéale, simple section du volume, cette méthode leur permet de ***mettre en évidence dans la bande interdite une bande d'états de surface partiellement occupée, due aux liaisons pendantes.*** Puis, ils montrent que la structure électronique dépend de l'arrangement des atomes des premières couches. Ils autorisent la surface à se contracter de - 0,33 Å avec des liaisons arrières de longueur plus faible. Aux états situés dans la bande interdite, s'ajoutent alors deux bandes d'états de surface supplémentaires, attribuées aux liaisons arrières. Ces deux bandes, que la théorie prédit pour la première fois, peuvent expliquer l'existence de structures de PEEL [129]. De plus, l'énergie d'ionisation, est en bon accord avec les résultats expérimentaux [111].

PANDEY et PHILLIPS [146,173], en supposant la même amplitude de relaxation (- 0,33 Å) et par une méthode de liaisons fortes voisine de celle d'HIRABAYASHI [162], retrouvent des résultats très voisins, à savoir : une bande de liaisons rompues dans la bande interdite avec un maximum au niveau de Fermi, et des bandes de liaisons arrières sous le sommet de la bande de valence, en accord avec les résultats en PEEL [129]. Dans leur approche théorique, la contraction de la surface, qui entraîne un renforcement des intéractions, se traduit par une dépendance exponentielle des intégrales de recouvrement, avec les distances interatomiques (cf. appendice).

4. – LA SURFACE RECONSTRUITE Si (111) 2 x 1

Ces travaux théoriques sur la surface Si (111) 1 x 1 ne rendent compte, en fait, que très approximativement des résultats expérimentaux tels que ceux fournis par des mesures d'absorption optique [84] ou de photoémission intégrée [22,23,81] qui montrent qu'il n'existe pas d'états au milieu de la bande interdite. Par ailleurs, les spectres diffèrent suivant le type de reconstruction, 2 x 1 ou 7 x 7 [81]. Enfin, les toutes premières expériences de photoémission angulaire [143,144] résolvent deux structures au voisinage du sommet de la bande de valence. Cela encourage plusieurs équipes de théoriciens, outre les deux groupes initiateurs [146,175,176], à inclure dans les calculs l'influence de la reconstruction. Le résultat essentiel est ***la séparation en deux de la bande d'états située dans la bande interdite,*** conférant à la surface un caractère semiconducteur. Entrons un peut dans les détails.

APPELBAUM et HAMANN [174] s'inspirent du modèle de HANEMAN [53] en supposant des déplacements normaux à la surface mais pas de déplacement latéral des atomes de la deuxième couche (cf. tableau de la figure 25). Cela implique des liaisons arrières alternativement plus longues et plus courtes, quand les atomes de surface sont élevés et abaissés. Leur calcul reproduit cette reconstruction 2 x 1 en combinant les résultats de deux surfaces relaxées, l'une vers le haut et l'autre vers le bas. Il associe alors les deux structures observées en photoémission angulaire [143,144] aux liaisons pendantes et aux liaisons arrières perturbées. La reconstruction a donc pour effet d'abaisser la bande occupée de liaisons rompues mais aussi de lui attribuer un caractère sp^3 énergétiquement peu favorable.

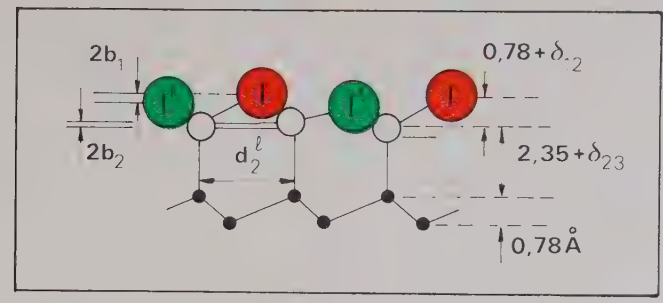
Le choix de paramètres fait par PANDEY et PHILLIPS [175,176] parmi 26 configurations, est en revanche celui qui leur donne un accord semi-quantitatif le plus conforme à l'expérience. La structure retenue résulte de déplacements verticaux des quatre atomes contenus dans la cellule unitaire de surface s'étendant sur les deux premiers plans atomiques (cf. tableau de la figure 25). La bande d'états de surface située dans la bande interdite se sépare donc en deux bandes, modification induite par l'existence de deux types d'atomes en surface. La bande supérieure non occupée est associée essentiellement aux atomes de surface abaissés, renforçant par là les liaisons arrières correspondantes. Au contraire, la bande occupée située à plus basse énergie, associée aux atomes élevés possède un caractère s important. Dans la géométrie choisie, les résultats permettent de rendre compte du pic d'absorption optique à 0,45 eV [84] et des propriétés du pic vers 1,2 eV observé en photoémission angulaire [143,144].

Une troisième équipe, SCHLÜTER et al [177-179], s'intéresse à la surface Si (111) avec une approche une peu différente, basée toujours sur une méthode de pseudopotentiels, mais en considérant une succession périodique de pavés (cf. appendice). Leur étude très complète, porte sur la surface idéale, puis contractée de - 0,33 Å vers l'intérieur : les résultats s'accordent bien avec ceux des autres groupes [146,175,176]. Cela les encourage à poursuivre avec la surface Si (111) 2 x 1. Il faut mentionner que c'est la première fois qu'un calcul autocohérent est conduit sur la surstructure 2 x 1. De plus, le modèle retenu est exactement celui de HANEMAN (figure 25). Ces calculs confirment que la reconstruction a pour effet de réduire la densité d'états au niveau de Fermi, en séparant en deux la bande associée aux liaisons pendantes, la bande située à plus basse énergie ayant son maximum vers le sommet de la bande de valence. A titre d'illustration, les densités d'états électroniques pour les différents géométries sont reproduites sur la figure 26. Enfin, SCHLÜTER et al estiment, qu'un accord encore meilleur avec l'expérience est réalisable, en testant d'autres choix de paramètres atomiques.

Figure 25 : Paramètres structuraux proposés pour la surface Si (111) 2 x 1 décrite dans le modèle «en sillons» de HANEMAN et al[52.53] («buckling amplitude» = $2b_1$)

$$b_1 = \frac{|Z\uparrow| + |Z\downarrow|}{2}$$

$$\delta_{12} = |Z_{max}| - b_1$$



METHODES	$Z_1^{1\uparrow}$	$Z_1^{1'\downarrow}$	b_1	δ_{12}	d_1	b_2	δ_{23}	d_2'	AUTEURS
minimisation de l'énergie libre de surface	0,18	− 0,11	0,145	+ 0,035	-	-	-	x = 0,072	A. TALONI et D. HANEMAN [53]
pseudopotentiels	0,16	− 0,35	0,255	− 0,095	-	-	-	-	J.A. APPELBAUM et R. HAMANN [174]
liaisons fortes	0,35	− 0,29	0,32	+ 0,03	-	-	− 0,24	-	K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS [175]
pseudopotentiels	0,18 (modèle de HANEMAN)	− 0,11	0,145	+ 0,035	-	-	-	-	M. SCHLÜTER et al [177 - 179]
liaisons fortes	0,18	− 0,30	0,24	− 0,06	-	-	-	-	S. CIRACI et J.P. BATRA [186]
liaisons fortes	0,78	− 0,235 à − 0,78	0,51 à 0,78	+ 0,27 à 0	-	-	-	-	W.A. HARRISON [60]
minimisation de l'énergie totale	0,31 ± 0,04	−0,44 ± 0,04	0,375 ± 0,04	− 0,065	$d_1^1 = 0,06$ $d_1^2 = 0,0$	-	-	$d_2^3 = -0,13$ $d_2^4 = 0,09$	D.J. CHADI [55]
DEL			0,235 ± 0,02	− 0,08 ± 0,02	-	-	− 0,22 0,02	-	W. MÖNCH et P.P. AUER [95]
DEL			0,15 ± 0,05	− 0,08 ± 0,05	-	0,0	− 0,08 ± 0,02	0,10 ± 0,05	R.FEDER et al [54]

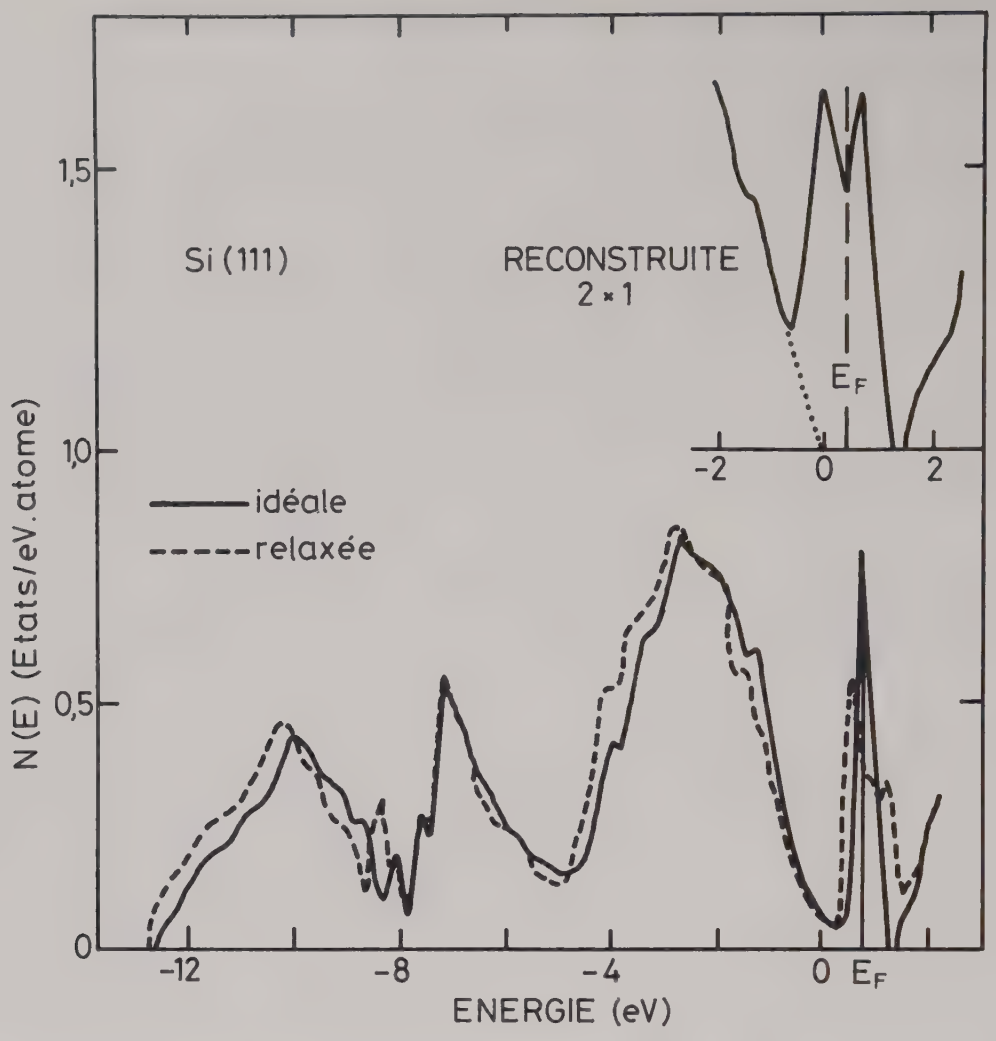


Figure 26 : Densité d'états électroniques pour les surfaces idéale, relaxée et reconstruite 2 x 1 du silicium (111) d'après SCHLÜTER et al [177 - 179]

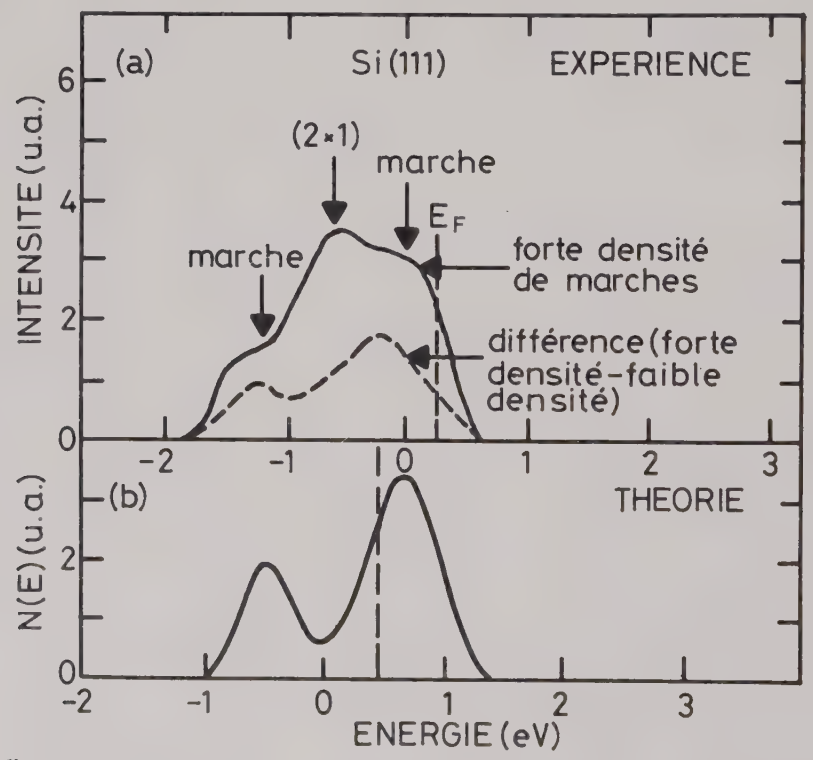


Figure 27 : Influence des marches :

a - courbe de photoémission intégrée dans le cas d'une forte densité de marches [139.140]

b - densité d'états de surface théorique d'après SCHLÜTER et al [180]

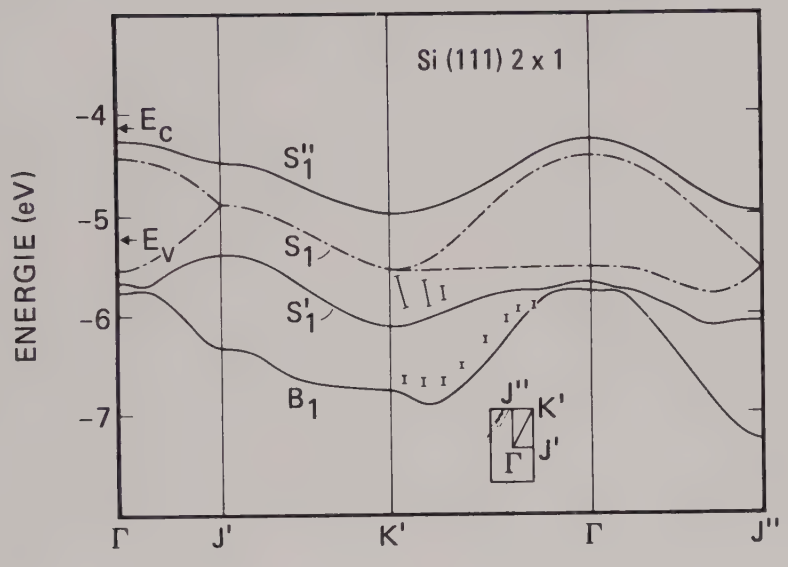


Figure 28 : Structure de bandes d'après CIRACI et BATRA [186] comparée aux points expérimentaux de ROWE et al [143 - 144]

5. – LES RAFFINEMENTS

Sur la lancée de ces travaux, les équipes de théoriciens testent l'influence des marches, celle de différentes reconstructions ainsi que l'emploi d'approches théoriques très variées.

Motivés par les observations de ROWE et al [139,140] concernant ***l'influence des marches*** sur les spectres de photoémission, SCHLÜTER et al [180] reprennent leurs calculs sur la surface non reconstruite. Différentes possibilités selon la position des liaisons pendantes vis à vis des bords des marches sont envisagées. Deux pics apparaissent dans la densité totale d'états de surface théorique qui s'accordent bien avec les deux structures associées aux marches mises en évidence expérimentalement (figure 27).

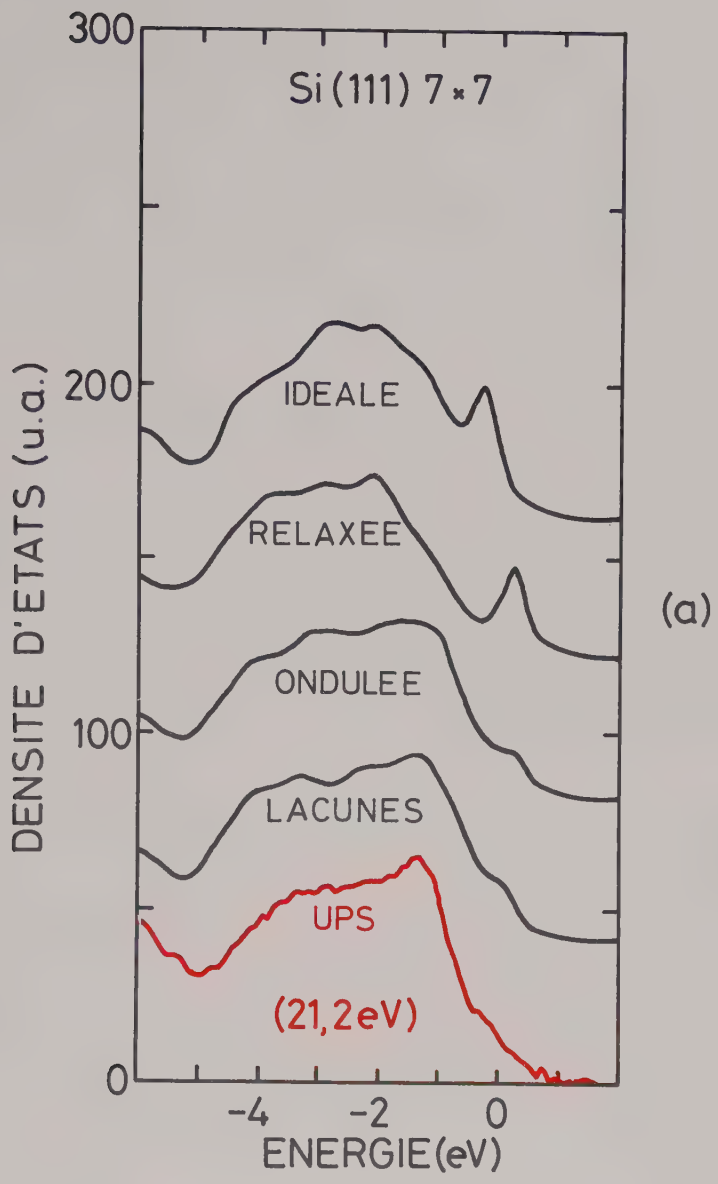
A Berkeley, une méthode de liaisons fortes est utilisée par YNDURAIN et FALICOV [181]. En plus de la mise en évidence des états de surface, ils montrent que la ***combinaison des effets de reconstruction et de relaxation peut*** encore mieux expliquer les résultats expérimentaux [182].

Parmi les rares tentatives pour rendre compte de la structure superficielle avec un modèle différent de celui de Haneman, on peut retenir les travaux de SELLONI et TOSATTI [183]. Ils envisagent ***le modèle covalent de formation de paires*** ("ordered pairing model") suggéré par LANDER et al [51] (figure 15). Ils considèrent un réseau plan de molécules, chacune avec un état liant plein et un état antiliant vide, ce qui peut être traité par un calcul "LCAO". Entre autres résultats, la largeur de la bande interdite,qui sépare les deux bandes d'états de surface, augmente avec le degré de reconstruction, pris comme paramètre. Là aussi, les calculs permettent de reproduire les mesures d'absorption optique.

En matière d'approches théoriques, on peut signaler la méthode de ***calculs autocohérents à partir d'agrégats*** ("scattered wave cluster model") proposée par BATRA et CIRACI [184]. Ils reproduisent d'une façon globalement satisfaisante les résultats déjà évoqués. Pour la surstructure 2 x 1 avec le modèle de HANEMAN, la bande induite par les liaisons pendantes se sépare, comme il se doit en deux bandes. Mais celles-ci se recouvrent toutefois, suggérant que la surface est peut-être métallique ou que les paramètres de la reconstruction doivent être modifiés.

Le même groupe s'oriente vers une autre approche. Ils calculent la densité totale d'états dans le cadre ***d'un modèle "moléculaire"*** (B.O.M. : "bond orbital model"), où les fonctions d'onde s'expriment en termes d'orbitales moléculaires. Après l'avoir testé sur la surface idéale et relaxée [185], ils tiennent compte de la reconstruction et des résultats de ROWE et al en photoémission angulaire [143,144] avec un modèle de type HANEMAN (cf. tableau de la figure 25) [186]. Ils mettent en évidence un bon accord avec l'anisotropie, la dispersion et le dédoublement du pic en photoémission (figure 28). Il faut toutefois noter qu'ils doivent reporter, suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}'$, des résultats expérimentaux obtenus suivant une direction mal précisée.

En résumé, tous ces groupes produisent des résultats assez voisins pour la surstructure Si (111) 2 x 1, à savoir:une bande occupée d'états de surface liés aux liaisons pendantes située vers le sommet de la bande de valence et une contribution des liaisons arrières perturbées à des énergies inférieures. Cet accord général se comprend très bien, car, pour que la surface possède un caractère semiconducteur, tous doivent introduire la reconstruction dans les calculs. Celle-ci, nous l'avons vu, a pour effet le dédoublement de la bande des liaisons pendantes. Les différences d'une équipe à l'autre, notamment dans les localisations en énergie s'expliquent en partie par les modèles testés et certaines limitations des techniques de calcul (figure 25).



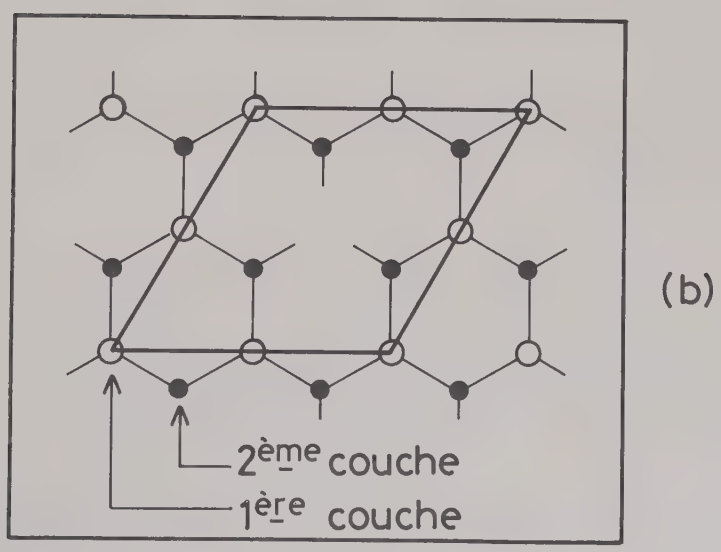


Figure 29 : Surface Si (111) 7 x 7 d'après PANDEY [150.187]

a - comparaison entre courbe de photoémission intégrée et courbes théoriques pour différentes surfaces

b - cellule 2 x 2 pour le modèle de lacunes

6. – LA SURFACE Si (111) 7 x 7

La structure électronique de surface de la reconstruction 7 x 7 est très loin d'avoir suscité autant d'études théoriques que la surstructure 2 x 1. La nature et l'origine des états de surface responsables des structures identifiées en photoémission sont demeurées mal connues jusqu'à la première et seule tentative réalisée récemment (1978) par PANDEY [150,187]. Il est clair que sa méthode de liaisons fortes, plus souple à mettre en oeuvre, doit mieux s'accomoder de la complexité du problème due à la grande taille de la maille superficielle constituée de 49 atomes. Par ailleurs, il a été montré qu'elle conduit à des résultats très voisins de ceux fournis par une méthode plus lourde de pseudopotentiels [173,174].

PANDEY [150,187] teste les différents modèles cristallographiques proposés par les spécialistes de la DEL qui supposent l'existence de lacunes ("vacancy model" [51]) ou un profil ondulé de la surface ("buckled model " [53] ou "rippled model" [66-69]). Pour cela, il suppose que tous ces modèles sont construits à partir de cellules élémentaires 2 x 2 et que d'un modèle à l'autre, seule change la structure de cette cellule 2 x 2, c'est-à-dire l'arrangement à courte distance des atomes de surface. Il s'attend donc à trouver des structures électroniques voisines pour les surstructures 7 x 7 et 2 x 2,puisqu'elles ne diffèrent que par leur ordre à longue distance,et que la détermination des états électroniques ne tient compte que de l'ordre local.

Par comparaison avec un spectre de photoémission intégrée à $h\nu = 21eV$ (figure 29), PANDEY rejète des modèles de type relaxation mais il ne peut conclure entre un modèle de lacunes et un modèle d'ondulations pour décrire la surface 7 x 7 au caractère métallique marqué. Pour lever cette incertitude, PANDEY suggère d'utiliser la photoémission angulaire associée à un bon choix de polarisation pour mettre en évidence la nature des orbitales,différentes selon les modèles. Dans le modèle de lacunes, il s'agit, en effet, de liaisons pendantes pointant vers les sites lacunes auxquelles correspondent des orbitales parallèles au plan de la surface. Dans l'autre modèle, ce sont des orbitales dirigées perpendiculairement à la surface qui prédominent. Toutefois, nous avons vu (paragraphe B-III-4) qu'EASTMAN et al [149] ne parviennent pas encore à trancher.

7. – CONCLUSION

Pour conclure, les travaux théoriques se sont concentrés sur ***la surstructure 2 x 1*** en liaison avec les résultats expérimentaux de PEEL, d'absorption optique et de photoémission intégrée. Les résultats conduisent à tenir compte impérativement de la reconstruction suivant un modèle qu'il reste à optimiser. Elle a pour effet :

- de séparer en deux la bande d'états de surface (située initialement vers le milieu de la bande interdite pour une surface idéale) : une bande occupée à caractère s correspondant aux atomes de surface élevés, située à des énergies plus faibles vers le sommet de la bande de valence, et une bande à caractère p associée aux atomes de surface abaissés située à plus haute énergie.

- de révéler l'existence de bandes supplémentaires situées sous le sommet de bande de valence, qui est la contribution des liaisons arrières perturbées .

Par ailleurs, la compréhension théorique des rares résultats de photoémission angulaire reste très discutable car soumise à des incertitudes expérimentales. Enfin, pour ***la surstructure 7 x 7,*** une seule étude théorique a été entreprise qui n'apporte pas encore de réponses définitives.

V. – CONCLUSION

Après ce survol des résultats expérimentaux et théoriques sur les états électroniques de surface du silicium (111), il est bon de faire brièvement le point sur l'état des connaissances dans ce domaine à la fin des années 1970 :

- selon la méthode de préparation, la surface Si (111) présente deux surstructures à température ambiante, 2 x 1 et 7 x 7, pour lesquelles les modèles d'arrangement atomique proposés sont loin de rendre compte de toutes les propriétés, surtout pour la reconstruction 7 x 7.

- la photoémission, technique la mieux adaptée à l'étude des états de surface, met en évidence l'influence de la reconstruction.

- les premiers et rares résultats obtenus par photoémission angulaire, bien qu'ils soient entachés d'une certaine incertitude expérimentale, laissent espérer une connaissance plus approfondie des propriétés électroniques de surface, notamment la possibilité de déterminer la structure de bande des états de surface.

- enfin, les théoriciens stimulés par ces résultats expérimentaux, tentent de modéliser la surface mais ne parviennent pas encore à réaliser un accord satisfaisant.

Cela nous a encouragés à entreprendre l'étude approfondie de la structure électronique de surface de la face (111) du silicium, en liaison avec ses propriétés structurales, en associant à la photoémission angulaire (obtenue avec le rayonnement synchrotron) des techniques de caractérisation cristallochimique. Notre ambition est :

- la mise en évidence des états électroniques de surface au voisinage du sommet de la bande de valence et l'analyse de leurs propriétés.

- l'examen de leur structure de bande.

- la comparaison alors plus satisfaisante avec les calculs de structure de bande de surface qui devrait permettre de confirmer ou d'exclure les modèles proposés pour la cristallographie de la face (111).

La description de ces moyens d'analyse fait maintenant l'objet du chapitre suivant.

C - L'EXPERIENCE

I. — Introduction
II. — La source de photons
III. — Le dispositif expérimental
IV. — Conclusion

I. INTRODUCTION

Cette partie est consacrée entièrement à la description de l'aspect expérimental de notre étude. La subdivision en deux grands chapitres se comprend aisément. Le principe d'une expérience de photoémission consiste, rappelons-le, à envoyer des photons sur un cristal, puis à recueillir et analyser les électrons photoémis, ce qui conduit à s'intéresser assez logiquement à la production de photons et à la collection d'électrons. Dans la pratique, les photons possèdent évidemment des caractéristiques bien précises, tout comme le matériau étudié et les techniques d'analyse proprement dites. Il se trouve que dans nos expériences, nous avons utilisé un ensemble encore original d'équipements lourds.

En effet, pour ***les photons,*** il s'agit du rayonnement synchrotron délivré par un anneau de stockage qui doit parcourir des distances non négligeables avant d'atteindre les postes de travail. L'objet du premier chapitre est donc de décrire les propriétés du rayonnement synchrotron, les caractéristiques de la source de lumière elle-même (l'anneau) et les conditions du cheminement des photons (lignes de lumière, optiques de refocalisation, monochromateurs) vers les trois postes expérimentaux que nous avons occupés.

Notre étude de la structure électronique de la surface Si (111) porte sur un système qui exige l'utilisation en ultravide de nombreux ***moyens de préparation et de caractérisation.*** Une connaissance cristallochimique précise de la surface est un des points sur lequel achoppaient les rares études entreprises jusqu'alors. Par ailleurs, ***la technique de photoémission angulaire*** demande également une association d'appareillages mécaniques, électroniques et informatiques assez développés. La description de cet ensemble de travail, dont nous avons entièrement assuré la mise en oeuvre, constitue la matière du deuxième chapitre. Nous insistons sur les impératifs (nature des phénomènes physiques recherchés, contraintes expérimentales) qui ont imposé la forme actuelle du bâti et l'articulation des différentes techniques. Cela nous conduit à évoquer le soin apporté au déroulement de certaines opérations expérimentales comme la mise en oeuvre d'un bon ultravide, la préparation des échantillons, la mise au point de l'analyseur, la prise de données.

II. – LA SOURCE DE PHOTONS

1. – LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

On sait qu'une particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement

électromagnétique. Le rayonnement synchrotron est le nom donné à l'émission électromagnétique intense que l'on observe quand un électron décrit une orbite circulaire, c'est-à-dire, quand il est soumis à une accélération centripète. Parmi les propriétés exceptionnelles de cette émission, détaillées dans les références 44 et 45, il convient d'en mentionner certaines, très caractéristiques, et de signaler celles particulièrement précieuses pour les études de surface en photoémission.

a - Propriétés essentielles

Cette émission synchrotron, produite dans les synchrotrons d'électrons ou dans les anneaux de stockage utilisés pour la physique des particules élémentaires, est ***un rayonnement blanc.*** Le spectre d'émission est continu et s'étend de l'infrarouge au domaine X. Il présente un maximum d'intensité assez large pour une longueur d'onde critique λ_c caractéristique de la machine. λ_c est d'autant plus faible que l'énergie des électrons est plus grande ou que le rayon de courbure de l'anneau est plus petit.

L'émission synchrotron est aussi ***très directionnelle.*** Le déplacement hautement relativiste des électrons sur la trajectoire conduit à un pinceau très étroit émis suivant la tangente à l'orbite. Dans le plan vertical, la divergence angulaire du faisceau circulant dans la ligne de lumière, est d'autant plus faible que l'énergie de la particule est plus élevée. Dans le plan horizontal, celui de l'orbite, la divergence dépend seulement de la conception de la ligne, c'est-à-dire, des fentes qui limitent le faisceau ou de l'optique utilisée. Cette divergence est de l'ordre de quelques milliradians.

Le rayonnement synchrotron est une source de photons particulièrement ***stable.*** Il n'est pas nécessaire de reprendre les alignements optiques après chaque injection.

Ce rayonnement possède aussi ***des caractéristiques de polarisation remarquables.*** Il est polarisé elliptiquement et peut être divisé en deux composantes, avec une différence de phase de $\pi/2$, l'une polarisée parallèlement au plan de l'orbite et l'autre perpendiculairement. L'intensité de ces deux composantes dépend de l'angle d'émission par rapport au plan de l'orbite. Le taux de polarisation varie donc rapidement avec cet angle. En toute rigueur, la composante perpendiculaire est nulle dans le plan de l'orbite et le rayonnement est polarisé linéairement le long de la tangente à l'orbite (le potentiel vecteur $\vec{A}$ est perpendiculaire à la direction de propagation et se trouve situé dans le plan de l'orbite).

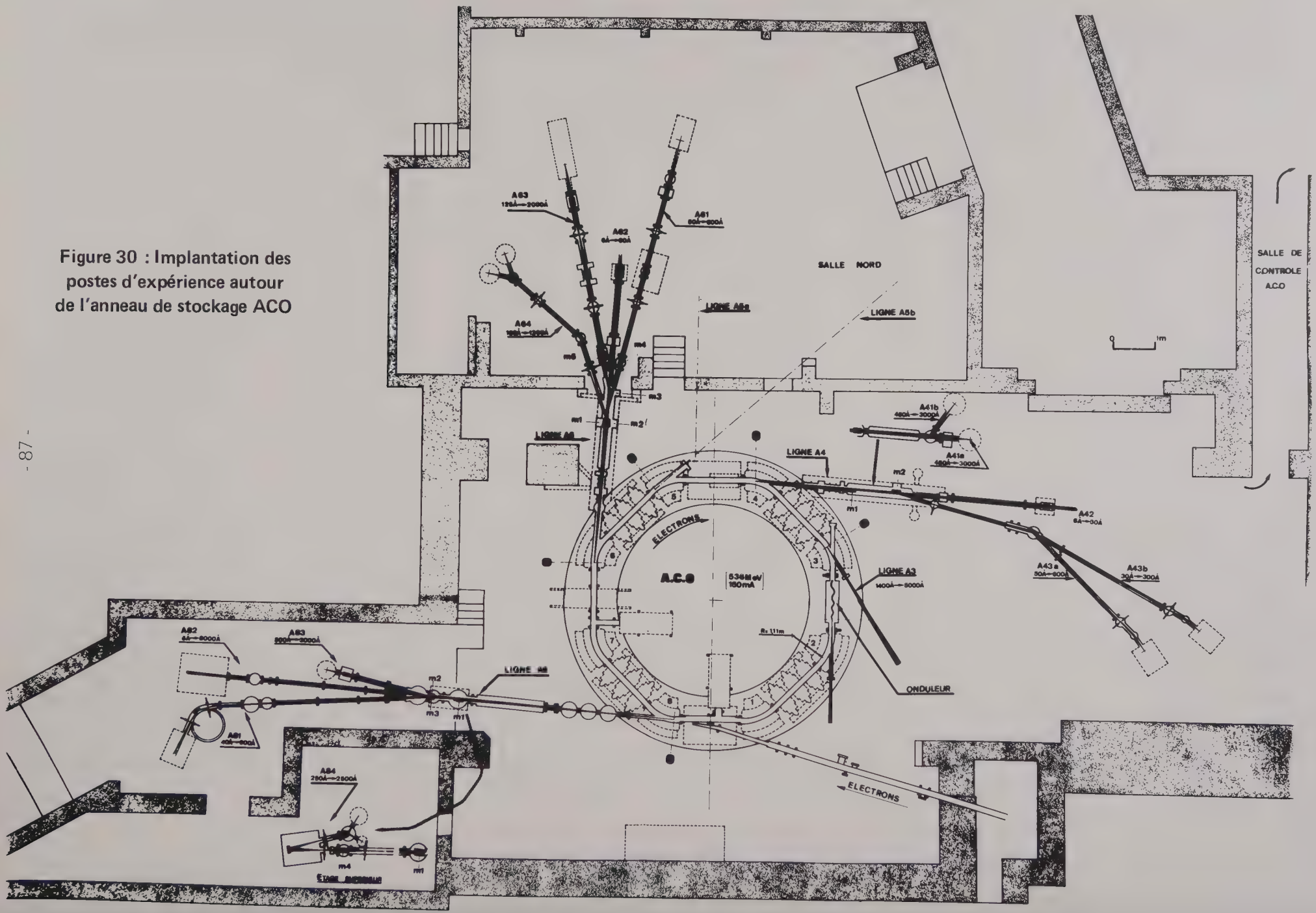
Malgré l'existence de l'ultravide dans l'enceinte annulaire, l'émission décroît lentement et régulièrement en raison de la diminution du nombre d'électrons en orbite, par collision avec les atomes et molécules résiduels.

b - Avantages pour la photoémission angulaire et les études de surfaces

Le rayonnement synchrotron possède des caractéristiques très utiles pour les études de surface réalisées en photoémission angulaire :

- spectre d'énergie continu depuis les infrarouges jusqu'aux rayons X
- source quasi-ponctuelle
- source à haut flux de faible divergence angulaire
- source fortement polarisée (dans le plan de l'orbite)

Figure 30 : Implantation des postes d'expérience autour de l'anneau de stockage ACO



Rayon de la trajectoire	1,1 m
Longueur de la trajectoire	24 m
Longueur du paquet	$\simeq$ 30 cm
Diamètre du faisceau	$\simeq$ 1 mm
Stabilité spatiale du faisceau dans la chambre à vide	$\pm$ 20 μm
Energie des électrons	E $\leqslant$ 540 MeV
Courant maximum équivalent à la circulation des électrons	150 mA
λ_c longueur d'onde critique	38 Å
Domaine spectral d'émission	λ >7 Å (IR $\longrightarrow$ 2,5 KeV)
Fréquence de rotation	13,618 MHz
Divergence du faisceau dans le plan vertical	$\simeq$ 1 mrd
Période de répétition du paquet (avec un seul paquet en orbite)	73 ns
Largeur du paquet	1,2 ns
Forme du paquet	quasi-gaussien
Durée de vie du faisceau	$\geqslant$ 12 heures

Figure 31 : Caractéristiques de l'émission de A.C.O.

Le premier point permet à l'expérimentateur, avec l'aide d'un monochromateur, de choisir le domaine d'énergie adapté à ses mesures. Il n'est plus limité à l'emploi de quelques énergies d'excitation comme c'est le cas avec des lampes à décharge. En photoémission angulaire, avec cette énergie continument variable, il est alors possible de tracer les structures de bande et de distinguer les états de surface des états de volume. En outre, en faisant varier la longueur d'onde des photons incidents, le rayonnement synchrotron permet aussi de faire varier le libre parcours moyen des photoélectrons. L'avantage est donc, en sélectionnant une énergie de photons, de ***pouvoir sonder plus particulièrement la zone de surface,*** soit quelques couches atomiques.

Les deux caractéristiques suivantes sont particulièrement précieuses dans les études de surface, où les systèmes à étudier, souvent très sensibles à la contamination, demandent ***des mesures très rapides.*** Par ailleurs, la faible divergence est une propriété intéressante en photoémission angulaire, car avec des monochromateurs et des optiques de refocalisation bien conçues, on peut espérer conserver sur l'échantillon à étudier, une tache de très faibles dimensions. Cela a au moins deux avantages : ***une forte densité de photons par unité de surface et une localisation très précise sur la surface du cristal.***

Enfin, le dernier point est tout à fait le bienvenu dans des études d'états électroniques de surface. En effet, si on travaille ***en polarisation p (figure 11), on augmente la sensibilité de la surface.*** On peut d'autre part déterminer les symétries des orbitales associées en jouant sur les règles de sélection dipolaire (cf. paragraphe B.I.2). Il faut prendre garde toutefois que la monochromatisation du rayonnement par réflexion peut conduire à une variation de l'intensité des composantes parallèle et perpendiculaire. La conséquence est une modification de l'ellipse de polarisation et, donc, une perturbation des propriétés initiales de polarisation.

2. – LA DISPOSITION EXPERIMENTALE

Nous allons décrire à présent la disposition expérimentale qui permet la production des photons (accélérateur, anneau de stockage) et leur acheminement (lignes de lumière, monochromateurs, optiques de refocalisation) jusqu'à l'échantillon à étudier.

a - L'anneau

Nous avons utilisé la lumière émise par A.C.O. (anneau de collision d'Orsay), l'un des deux anneaux de stockage du L.U.R.E. Les électrons fournis par l'accélérateur linéaire à l'énergie de 237 MeV sont injectés dans l'anneau au niveau de l'une des huit sections droites, jusqu'à ce que le nombre stocké soit suffisant (figure 30). Sur quatre autres sections droites, sont placées des lentilles quadripolaires pour focaliser le faisceau, et des bobines de correction pour contrôler la position de son orbite dans la chambre à vide. En tournant, les électrons émettent du rayonnement synchrotron mais perdent de l'énergie. Celle-ci leur est restituée par une cavité radiofréquence (située sur une autre section droite) dans laquelle le champ électrique réaccélère les électrons. Ce champ alternatif a aussi pour effet de rassembler les électrons en paquets (un ou deux) de faible longueur, qui donne à l'émission synchrotron une structure temporelle pulsée. L'enceinte est constituée aussi de huit sections courbes placées à l'intérieur d'aimants dont les champs magnétiques font tourner les électrons. Une fois l'injection terminée, l'énergie des électrons dans l'anneau est montée, en utilisation courante, à 536 MeV. Quelques caractéristiques de l'émission ACO sont indiquées sur le tableau de la figure 31.

Le rayonnement émis à la sortie des aimants est distribué vers les différents postes d'expérience à l'aide de ce qu'on appelle les lignes de lumière, où règne également l'ultravide.

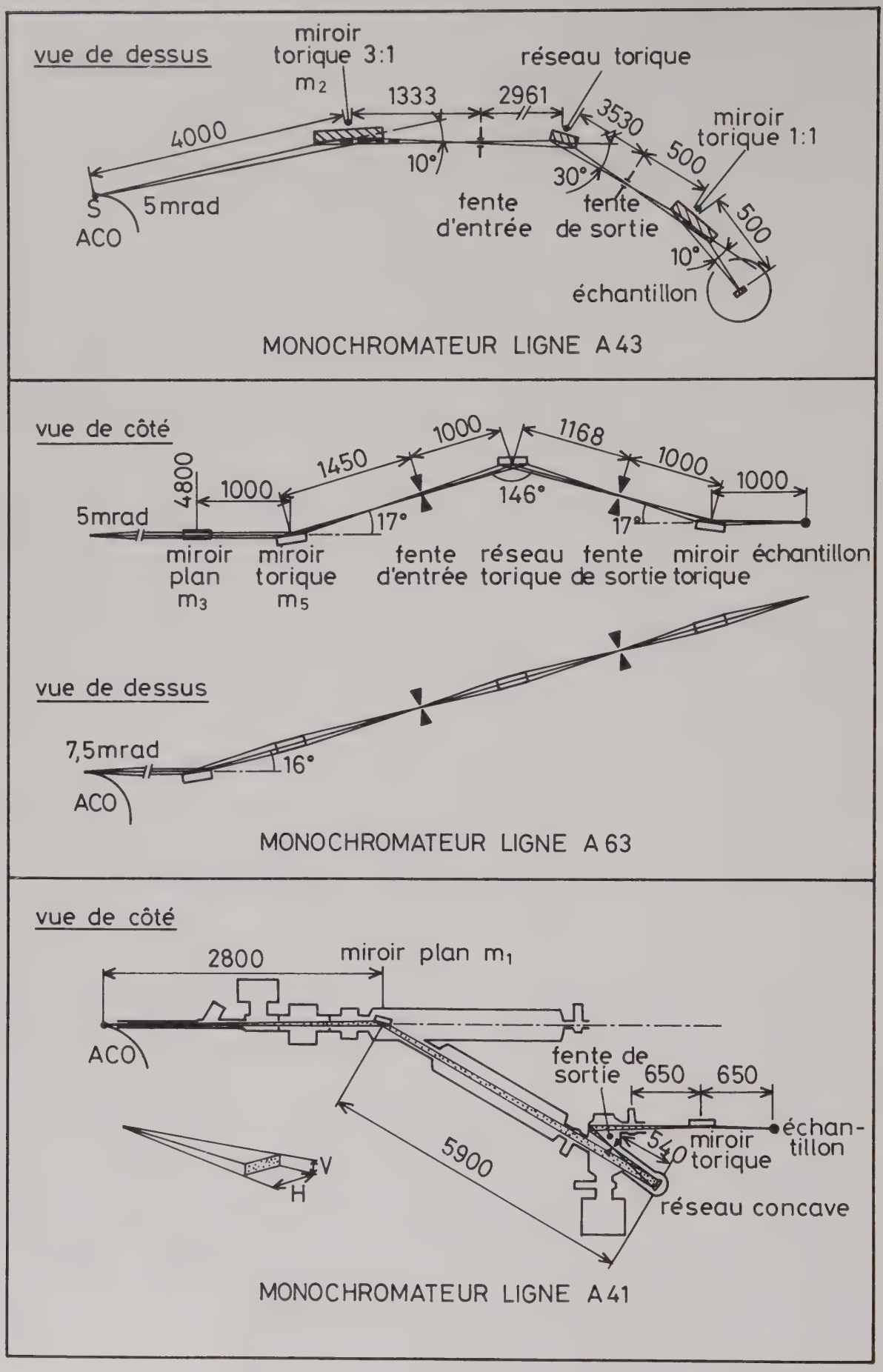


Figure 32 : Schéma des trois monochromateurs utilisés

b - Les lignes de lumière et les monochromateurs

Dans notre étude de la surface (111) du silicium, nous avons utilisé 3 postes différents, nous amenant à travailler sur 2 lignes : la ligne A4 (postes A43 et A41) et la ligne A6 (poste A63) issues respectivement des aimants 4 et 6. Cela nous a conduit à utiliser 2 types de monochromateurs :

- monochromateur à incidence rasante avec réseau torique holographique (postes A43 et A63)

- monochromateur à incidence normale avec réseau concave holographique (poste A41)

En effet, nos premières expériences sur la surface propre ont été réalisées sur le poste A43 consacré entièrement à la photoémission angulaire. Le deuxième bâti de photoémission angulaire, que nous avons construit et mis au point, a été testé sur le poste A41. Ceci nous a conduit à poursuivre nos travaux dans une gamme d'énergies d'excitation plus faibles et de commencer nos expériences sur les interfaces. Enfin, nous avons achevé nos expériences en déplaçant la totalité de notre dispositif expérimental sur le poste A63 pour retrouver des conditions de travail comparables à celles du poste A43, en ce qui concerne notamment le type de monochromateur et l'énergie des photons utilisable.

L'implantation des lignes par rapport à l'anneau est représenté sur la figure 30. ***La conception des lignes*** A4 et A6 est basée sur un même principe. Le faisceau lumineux avec une ouverture optique de 30 mrad dans le plan horizontal et de 5 mrad dans le plan vertical, est distribué par des miroirs, d'une part sur une ligne directe et d'autre part vers trois postes de travail :

- pour la ligne A4, le faisceau est d'abord divisé en deux dans le plan vertical, par le miroir plan m_1 qui envoie 20 mrad vers le poste A41. La partie restante est ensuite partagée dans le plan horizontal par le premier miroir torique m_2 (déviation 70°), qui focalise 5 mrad sur la fente d'entrée du monochromateur associé au poste A43.

- pour le poste A63, le miroir plan m_3 distribue 7,5 mrad du faisceau (déviation horizontale 164°) vers le premier miroir torique m_5 (déviation verticale 163°), qui focalise sur la fente d'entrée du monochromateur.

Pour chaque poste utilisé (A43, A41 et A63), la lumière monochromatisée est ensuite refocalisée dans la section expérimentale, à l'aide d'un deuxième miroir torique qui donne une tache de dimensions très réduites.

Les monochromateurs employés sont schématisés sur la figure 32 et le tableau de la figure 33 regroupe quelques unes de leurs caractéristiques. Les principes des deux types de monochromateurs utilisés sont différents :

- le monochromateur à incidence rasante à réseau holographique sur support torique (''T.G.M. : toroïdal grating monochromator'') est un appareillage qui s'impose de plus en plus dans les expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Il équipe ainsi les postes A43 et A63 et est constitué d'une fente d'entrée, d'un réseau torique holographique qui reçoit la lumière sous incidence rasante et d'une fente de sortie. Conçu initialement pour les expériences de photoémission dans l'UV proche et lointain, ce type d'instrument combiné à une source synchrotron, fournit des flux importants ($>10^{10}$ photons / sec.) avec une bande passante raisonnable (100 meV) dans une gamme étendue d'énergies d'excitation supé-

Figure 33 : Caractéristiques des trois monochromateurs utilisés

LIGNE DE LUMIERE		A 43			A 63		A 41	
MIROIR TORIQUE	angle d'incidence rapport / point source d'ACO déviation dans un plan :	85° 3:1 horizontal			81,5° 4:1 vertical		sans miroir torique à l'entrée vertical après réflexion sur miroir plan	
	ouverture à l'entrée mono H x V (mrad x mrad)	5 x 5			7,5 x 5		5 x 20	
MONOCHROMATEUR	longueur (mm) { bras d'entrée bras de sortie	2961 3530		2961 4332	1000 1168		5900 540	
	angle d'attaque angle de déviation angle d'incidence	15° 150° 75°		7° 166° 83°	17° 146° 73°		77° 26° 13°	
	nature du réseau	torique holographique		torique holographique	torique holographique		coucave holographique	
	nb de traits par mm du réseau	600	300	600	950	250	1900	
	dimensions du réseau (mm x mm)	50 x 180		50 x 210	40 x 110		30 x 50	
	longueur d'onde de blaze (Å)	150	500	30 – 180	150	570	830 (15eV)	620 (20eV)
	gamme de travail { eV Å	25 – 120 (500 – 100)	12 – 60 (1000 – 200)	125 – 400 (100 – 30)	20 – 125 (600 – 100)	6 – 45 (2000 – 275)	4 – 30 (3100 – 400)	12 – 40 (1000 – 300)
	dispersion moyenne (Å / mm)	1,3	2,6	0,5	2,8 – 3,3	10,6 – 12,5	18,9	
	résolution ultime (Å)	0,009 à 50 Å 0,011 à 100 Å 0,015 à 300 Å	0,16 à 100 Å 0,13 à 400 Å 0,23 à 600 Å	0,4 à 30 Å 0,8 à 60 Å 0,4 à 100 Å	à 171 Å $\leqslant$ 0,25 et 304 Å	1,0 à 1140 Å	2	
	flux mesuré à la sortie du mono (photons / Å x s) ACO : 536 MeV ; 100 mA	2×10^{12} à 100 eV			4×10^{11} à 62eV (200 Å) 3×10^{11} à 100eV (100 Å)	5×10^{10} à 21eV (590 Å)	1×10^{10} à 15eV	1×10^{10} à 20eV
	ouverture à l'ordre zéro H x V (mrad x mrad)	15 x 15		8,5 x 15	30 x 30			
	taux de polarisation				> 85 %		≃ 80 %	
	réseaux translatables sous vide	en cours (sortie fixe en place pour 2 incidences)			oui		oui	
MIROIR TORIQUE	angle d'incidence	85° 1:1 (f = 500 mm)			81,5° 1:1 (f = 1000 mm)		1:1 f (650mm)	
	dimensions de la tache dans la section expérimentale (mm^2)	0,5 x 0,7			0,4 x 0,8		0,3 x 0,5	

rieures à 20 eV. En effet, pour travailler aux courtes longueurs d'onde, l'incidence doit être la plus rasante possible. On gagne en pouvoir réflecteur, mais on perd en luminosité et en résolution, car en incidence rasante, les aberrations optiques sont importantes, en particulier l'astigmatisme. Celles-ci sont corrigées par l'emploi de réseaux toriques qui ne sont bien réalisés que par une méthode holographique (et non par gravure). Des informations théoriques et pratiques sur ce monochromateur sont largement développées dans les références 31, 190 (poste A43) et 191 (poste A63)

- le monochromateur (d'un principe déjà plus ancien) qui équipe le poste A41[192], ne possède pas de fente d'entrée. Le réseau concave holographique est directement éclairé en incidence normale par le rayonnement synchrotron. Par ailleurs, un petit miroir torique s'interpose entre la fente de sortie et le pot de refocalisation. Cet instrument se distingue par de bonnes propriétés de stigmatisme et une correction satisfaisante des aberrations. Mais son faible pouvoir réflecteur limite la gamme de travail à des énergies de photons inférieures à 40 eV et souvent moins. Il est clair que cette propriété n'est pas très compatible avec des expériences de photoémission dans le domaine ultraviolet. Enfin, l'exploitation du faisceau dans le plan vertical conserve bien les propriétés de polarisation du rayonnement synchrotron (fortement polarisé dans le plan horizontal) et conduit à un taux de polarisation élevé ($\simeq$80 %). Signalons que celui du poste A63 est encore meilleur.

Sur ces lignes de lumière, les commandes du positionnement des miroirs, de la rotation et du changement des réseaux s'effectuent par commande extérieure (manuelle ou pilotage par micro-ordinateur) sans casser le vide. La continuité de l'ultravide est ainsi maintenue depuis l'anneau jusqu'à la section expérimentale, et évite la pollution des surfaces optiques et la détérioration de leurs qualités.

Pour clore ce chapitre concernant la production et le transport des photons, on peut dire qu'*à l'extrémité de la ligne avec l'optique décrite ci-dessus, on dispose d'une tache quasi-ponctuelle, de haute luminosité, gardant les qualités de forte polarisation du rayonnement synchrotron et permettant des études dans la gamme de l'UV avec une bonne résolution.*

III. – LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. – PRESENTATION DES EQUIPEMENTS UTILISES

Comme nous l'avons déjà évoqué, les résultats qui sont rapportés dans cette thèse ont été obtenus sur plusieurs postes de travail et plus précisément sur deux bâtis de photoémission angulaire :

- les premières expériences ont été réalisées sur l'ensemble expérimental dont la conception et la réalisation ont été essentiellement assurées par le groupe de J. LECANTE (service de physique atomique CEA Saclay). Ce dispositif est associé en permanence au monochromateur "3m" à incidence rasante de la ligne A43. Le lecteur trouvera tous les détails du montage dans la thèse de P. THIRY [31] et nous ne les développerons pas ici. Signalons cependant, que les mesures de photoémission angulaire sont réalisées avec un analyseur électrostatique de type cylindrique à 127° muni d'une optique à fente. La résolution énergétique varie entre 100 et 200 meV pour $h\nu < 120$ eV. La résolution angulaire est de 0,5° et 2,5° respectivement dans les plans horizontal et vertical.

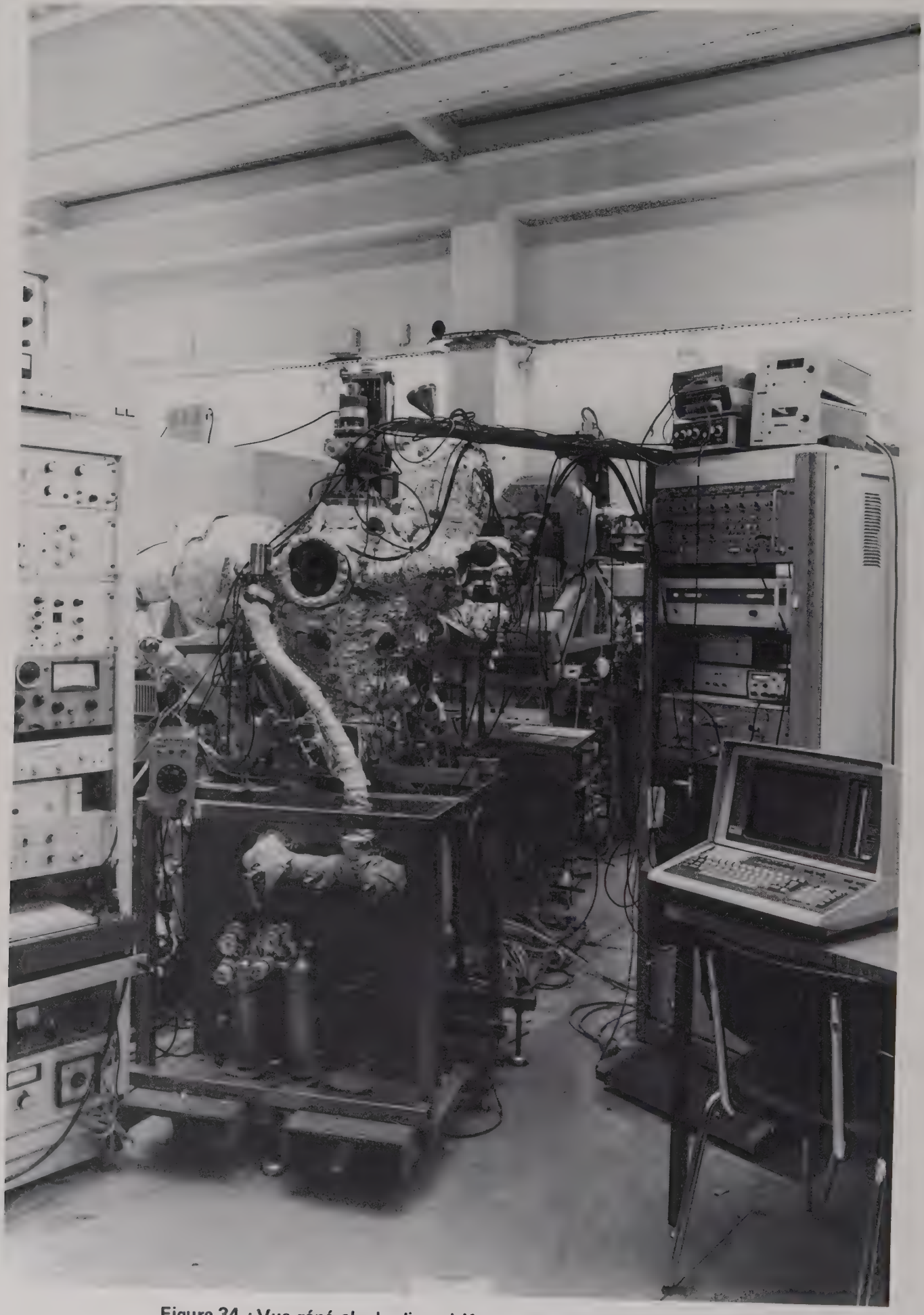


Figure 34 : Vue générale du dispositif expérimental mis en place sur le monochromateur de la ligne A63

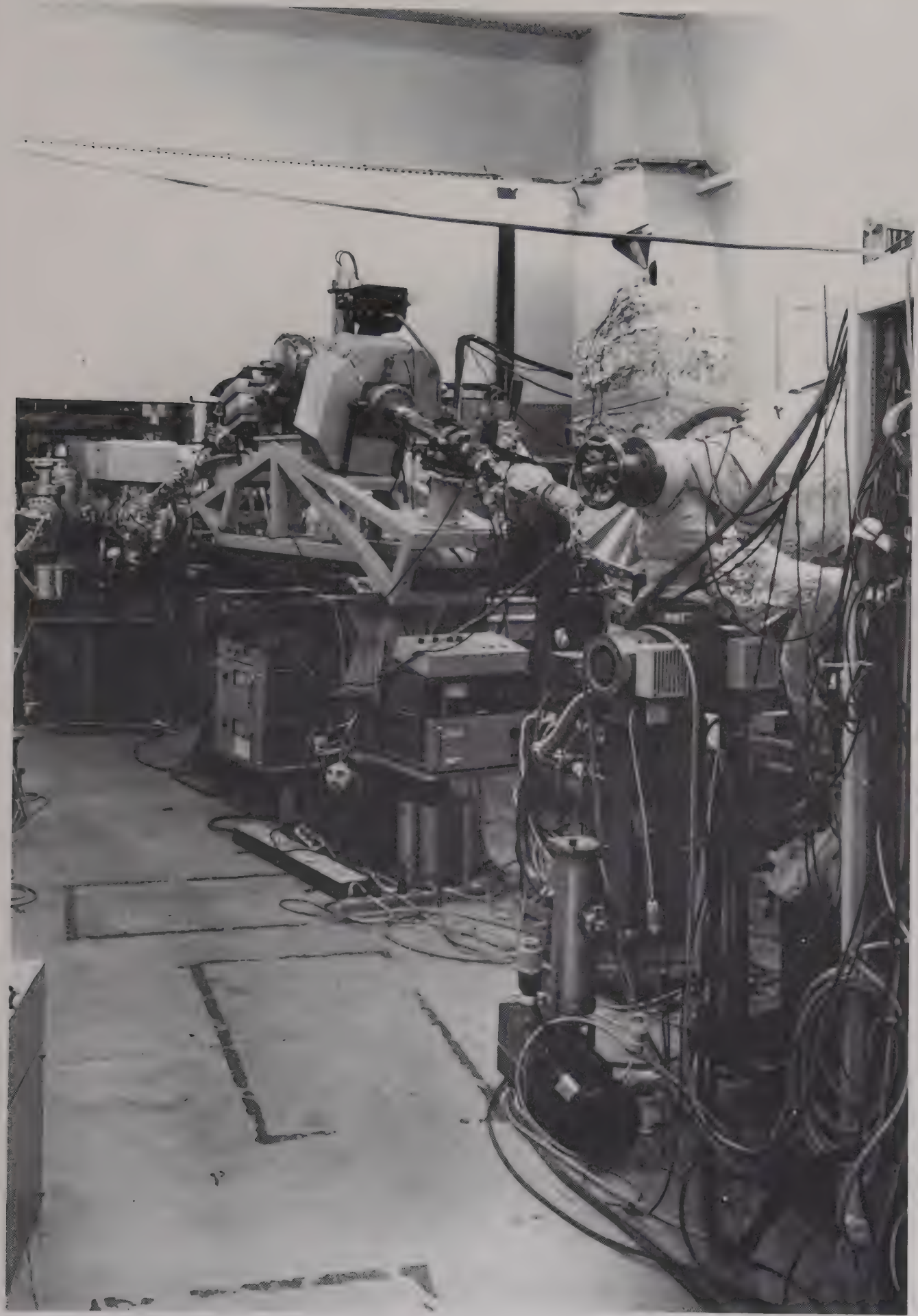


Figure 35 : Vue générale du monochromateur de la ligne A63 et de la partie arrière du dispositif expérimental

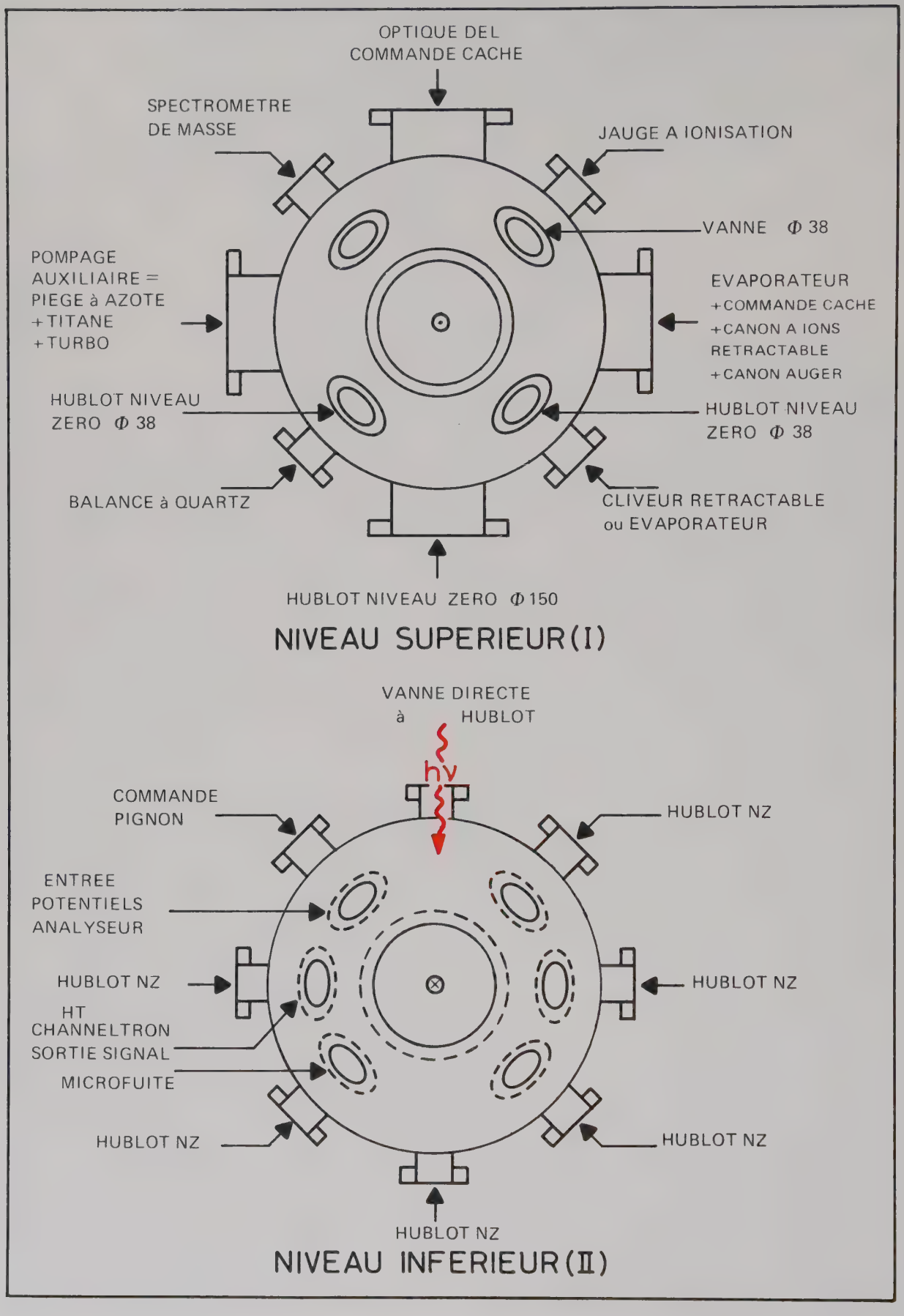


Figure 36 : Organisation générale de l'enceinte expérimentale (vue de dessus)

- nous préférons plutôt décrire ici le deuxième dispositif de photoémission angulaire que nous avons entièrement conçu et réalisé et sur lequel la plus grande partie de notre étude a été faite. La photographie de la figure 34 montre le bâti implanté sur le monochromateur de la ligne A63 (figure 35)

La conception de ce dispositif a répondu à plusieurs impératifs. Il convient de mentionner (dans le désordre) que :

- destiné à utiliser les disponibilités des différentes lignes, il fallait qu'il soit d'un déménagement commode pour être déplacé sans trop de difficultés d'un monochromateur à l'autre, donc qu'il soit compact, relativement léger, et mobile dans toutes les directions. Ce dernier point est essentiel également pour les réglages optiques.

- un des principaux objectifs a été de concevoir un ensemble expérimental particulièrement bien adapté aux études des surfaces clivées et nettoyées et à celles des interfaces.

- il fallait qu'il soit d'un emploi facile afin de minimiser notre soutien lors des expériences entreprises par les équipes extérieures.

Le résultat est une enceinte hémisphérique comportant deux niveaux de travail où l'ultravide est obtenu par des systèmes de pompage variés (ionique, cryogénique et turbomoléculaire).

- *le niveau supérieur* (I) regroupe les techniques habituelles de traitement et de caractérisation des surfaces : canon à ion rétractable, cliveur, cellule d'évaporation, spectromètre de masse, DEL avec système de cache, AUGER, etc . . .

- *le niveau inférieur* (II) de travail est entièrement réservé à la photoémission angulaire. L'organisation générale des deux niveaux est donnée sur la figure 36.

Après avoir évoqué les équipements qui permettent de réaliser l'ultravide, nous décrirons l'utilisation des niveaux I et II à savoir : nos méthodes de préparation, de caractérisation et d'orientation des surfaces de silicium, puis celles de leur analyse en photoémission.

2. – OBTENTION DE L'ULTRAVIDE : POMPAGE ET ETUVAGE

L'ultravide est indispensable en effet pour maintenir une surface chimiquement propre, non polluée par les gaz résiduels, aussi longtemps qu'il est nécessaire. L'enceinte de forme hémisphérique et ses aménagements ultérieurs ont été entièrement réalisés à l'atelier de mécanique du laboratoire de Physique des Solides (Université P et M. Curie). Le prépompage de l'enceinte est fait par la vanne Ø 38 située au niveau I avec une pompe sèche, relayée par le pompage auxiliaire turbomoléculaire.

Le pompage principal de l'enceinte est assuré par une pompe ionique 400 l/s (Veeco) surmonté d'une pompe à sublimation de titane sur parois refroidies à l'azote liquide (Balzers). Ce système permet d'augmenter de façon non négligeable la vitesse de pompage, surtout après les entrées de gaz, les chauffages prolongés de l'échantillon et après les étuvages. Cet ensemble de pompage est susceptible d'être isolé par une vanne tiroir (Riber Ø 150).

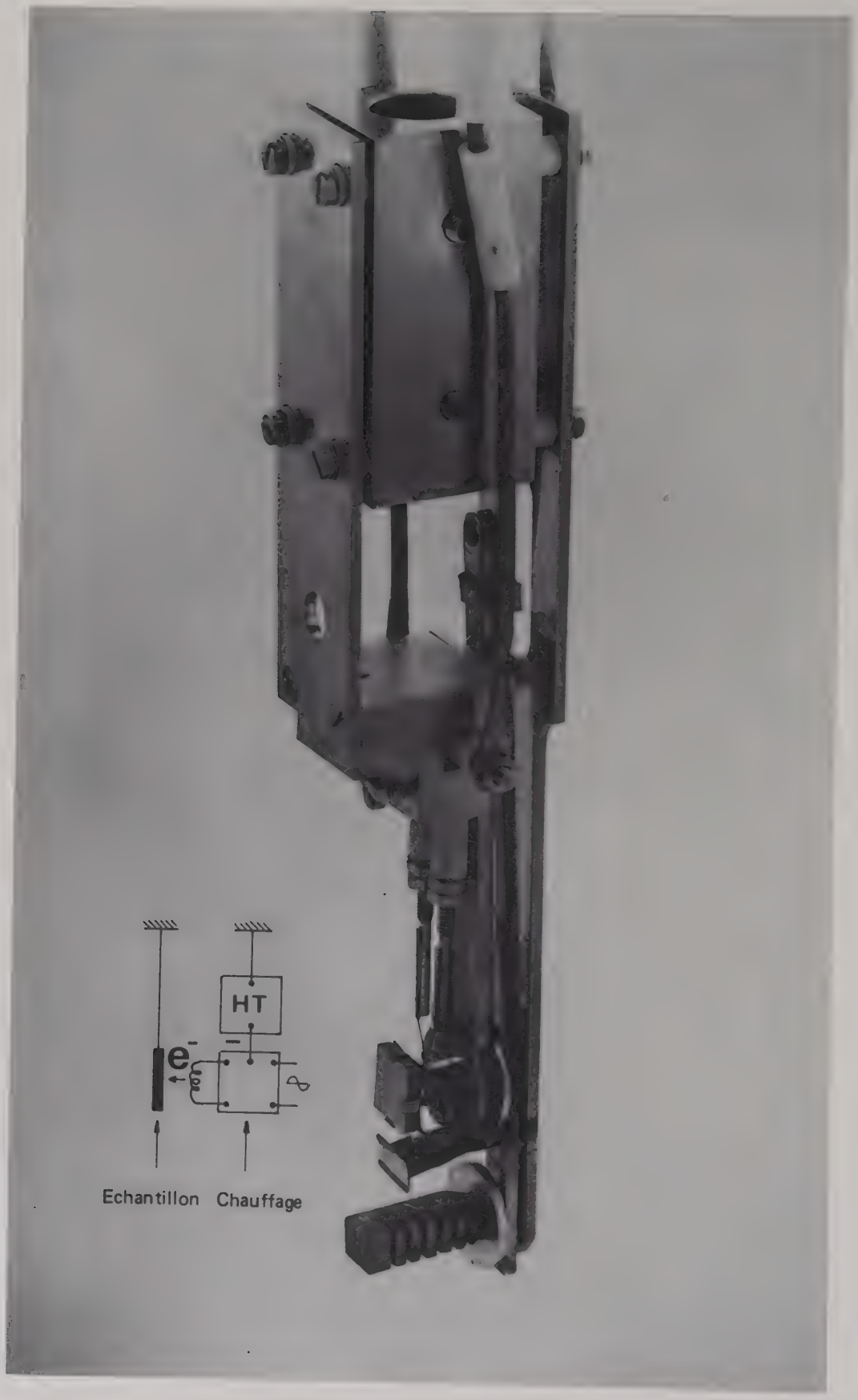


Figure 37 : Porte-échantillon comportant une pastille de silicium à nettoyer, un échantillon d'or (détermination du niveau de Fermi) et un barreau de silicium à cliver

La capacité de pompage du sublimateur de titane sur parois froides s'est révelée telle qu'un second ensemble a été mis en position horizontale à la hauteur du niveau I. Ce dispositif est associé à un groupe de pompage auxiliaire par l'intermédiaire d'une petite enceinte munie d'une jauge à ionisation et d'une vanne tiroir. Ce pompage auxiliaire constitué d'une pompe turbomoléculaire de 200 l/s et de sa pompe primaire (Balzers) a plusieurs fonctions : prépompage de l'enceinte de photoémission, pompage au cours de l'étuvage et pompage de la rampe de gaz. La pression totale est mesurée au moyen d'une jauge à ionisation insérable (Balzers) située au niveau I. Les études ont été réalisées avec des pressions inférieures à 2×10^{-10} mbar.

La rampe de gaz permet par l'intermédiaire d'une vanne de fuite réglable (VG Ø38) d'introduire dans l'enceinte les gaz désirés en quantité contrôlée. Actuellement, elle peut accueillir 3 types de gaz de haute pureté à savoir: argon N55, oxygène N48 et hydrogène N55 (Air liquide B1 et détendeur HBS 300/3 via des microvannes VG Ø19).

Pour *l'étuvage*, compte tenu de la forme complexe du dispositif expérimental et des impératifs de mobilité et d'encombrement du bâti, nous avons opté pour un système fixe de rubans chauffants (ISOPAD) très efficace pour la quasi-totalité de l'appareillage. Le manipulateur, les pièges à azote et les pompes sont équipés de leurs propres gaines d'étuvage. Une couverture par feuilles d'aluminium et une douzaine de thermocouples avec régulations maintiennent l'homogénéité du chauffage ($T \simeq 200^{\circ}$ C). Pendant l'étuvage, le pompage est assuré par le banc turbomoléculaire ; la pompe ionique est isolée. La pression pendant les étuvages est de l'ordre de 10^{-6} mbar. A l'issue de l'étuvage, on procède à l'habituel dégazage des filaments (y compris celui de la cellule d'évaporation) afin d'obtenir un vide plus poussé. L'inertie thermique du système d'étuvage plus grande qu'avec une étuve classique n'empêche pas d'avoir rapidement (environ 6 heures) les très basses pressions nécessaires. Le spectromètre de masse quadripolaire (Balzers QMG 112) analyse enfin la qualité de l'ultravide (nature et pression partielle des gaz résiduels) et détecte avec l'hélium d'éventuelles microfuites.

3. – NIVEAU I DE L'ENCEINTE : PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons à étudier sont montés sur un manipulateur de haute précision (VG : HPT2-RD2S) assurant des déplacements parfaitement reproductibles. Il permet notamment le transfert vertical de l'échantillon entre les deux niveaux de l'enceinte expérimentale par une translation $z = 250$ mm. La conception du porte-échantillon (figure 37) s'inspire des réalisations de J. RIBALLET (C.E.A. Saclay) qui nous a aimablement fournis plans et ... conseils.

L'appareillage situé au niveau I est schématisé sur la figure 36 et on peut noter que les principales fonctions situées dans un même plan horizontal pointent vers le centre géométrique de l'enceinte supérieure. Nous allons décrire d'abord les différents traitements (initial et in situ) appliqués aux échantillons (clivage, nettoyage et évaporation) puis leur caractérisation. Ces échantillons sont de type n et de niveau de dopage volontairement très différents ($1{,}1 \times 10^{14}$ cm^{-3} et 2×10^{19} cm^{-3}) fournis par RTC (Radiotechnique de Caen). Au cours de cette description, nous serons conduit à évoquer tout naturellement les appareillages implantés au niveau I.

a - Les surfaces clivées

Dans le cas des échantillons destinés à être clivés, on a disposé de barreaux de section 5 x 7 mm^2 et de longueur maximale 15 mm parallèle à la direction [111] . Plusieurs clivages sont possibles grâce à des encoches larges de 0,4 mm, profondes de 1,5 mm et espacées de 1,5 mm, que nous avons taillées parallèlement au plan de clivage. La direction de clivage

est une direction équivalente à <112>. Après un nettoyage aux ultrasons dans un bain d'éthanol absolu, le barreau est monté sur le porte-échantillon par collage à l'araldite, le contact électrique étant assuré par de la laque d'argent (figure 37).

Le système rétractable de clivage in situ, est constitué d'une enclume en cuivre et d'un couteau en carbure de tungstène dont l'angle est d'environ 30°. L'ensemble peut se translater d'environ 70 mm et le couteau lui-même peut se déplacer par rapport à l'enclume. La réussite du clivage est naturellement lié au soin apporté dans le positionnement du barreau sur l'enclume, à celui du couteau dans l'encoche compte tenu d'une vision mal commode du dispositif. Pour cliver, il suffit ensuite de frapper à l'extérieur du système de clivage sur la rondelle solidaire de la tige maintenant le couteau. Enfin, on translate l'échantillon pour pouvoir éloigner l'enclume et le couteau de l'optique de caractérisation. Celle-ci est protégée par un système de cache dont la commande extérieure est située sur la même bride que l'optique DEL.

Le clivage in situ est une méthode rapide pour obtenir des surfaces chimiquement propres et homogènes, mais c'est une technique délicate, car la cristallographie superficielle bien qu'ordonnée n'est pas exempte de défauts. En outre, c'est une technique qui engendre des contraintes expérimentales puisqu'il faut changer souvent d'échantillon et donc casser le vide.

b - Les surfaces nettoyées

Pour le cas des surfaces d'échantillons qui subissent un nettoyage sous vide, la préparation initiale du substrat n'est pas la même. Le barreau cylindrique monocristallin, orienté par un diagramme de Laüe, préalablement découpé par électroérosion en disque d'environ 1 mm d'épaisseur, est taillé en pastilles carrées d'environ 8 mm de côté (C.E.A. Saclay). La pastille est d'abord soumise à un poli mécanique au papier abrasif fin, puis à la pâte diamantée de grain progressivement décroissant. Enfin, l'échantillon subit un cycle de polissage chimique suivant le modèle :

- 12 min dans
  - 10 vol. HNO_3 (RF pour analyse : Prolabo)
  - 3 vol. HF (40 % pour analyse : Prolabo)
  - 6 vol. $CH_3\,CO_2H$ (glacial : Prosynor)
- arrêt et rinçage à l'éthanol
- 10 min dans HF
- arrêt et rinçage à l'éthanol

Le cristal est mis en place sur le porte-échantillon par sertissage dans un cadre de tantale monté sur des pattes. Sous ce cadre, une large ouverture est aménagée pour faciliter le chauffage (figure 37).

Un cycle de nettoyage in situ s'accomplit en deux étapes :

- d'abord un bombardement ionique à l'argon N55 (canon Riber CI10) élimine les impuretés résiduelles (oxygène mais surtout carbone) qui désorbent sous l'impact d'ions de faible énergie. Pour le silicium, les paramètres de ce décapage ont été :

E (énergie des ions) = 500 eV
P (pression des ions argon) $\simeq 10^{-4}$ mbar
I (courant échantillon) $\simeq 5 \times 10^{-6}$ A
Δt (durée du bombardement) $\simeq$ 30 - 60 mn

Cette procédure perturbe fortement la zone de surface et il est nécessaire de la reconstruire.

- Pour ce faire, la deuxième étape consiste ensuite à recuire le substrat. Cette opération est assurée au dos même de l'échantillon par un bombardement thermoélectronique dont le principe est indiqué sur la figure 37. Compte tenu de la géométrie du porte-échantillon, les paramètres du chauffage sont les suivants :

V (HT) = 1,5 à 2 kV
T (température de la surface) $\simeq$ 800° C
Δ t (durée du recuit) $\simeq$ 10 mn

La température de la surface est mesurée par un pyromètre optique infrarouge (Ircon - 300). Pendant ces opérations, l'optique DEL est naturellement protégée.

La procédure de nettoyage consiste généralement à renouveler plusieurs fois le cycle (bombardement ionique + recuit + tests de qualité) surtout si le matériau n'a pas été encore traité sous vide et qu'il vient de subir les violences de l'étuvage. Ensuite, pour conserver la qualité cristallochimique de la surface, il suffit d'effectuer un "flash" thermique à haute température (T $\simeq$ 1200° C pendant quelques secondes). Avec un bon ultravide, un "flash" par expérience est suffisant.

Le nettoyage in situ est une technique contraignante car assez longue, pour mettre en oeuvre des surfaces chimiquement propres et cristallographiquement ordonnées. Mais une fois nettoyée, l'avantage est de pouvoir restaurer rapidement et facilement l'état de la surface autant de fois qu'il est nécessaire sans casser le vide.

c - Les interfaces

Nous avons étudié la croissance de faibles quantités d'argent et d'or sur la surface propre Si (111) 7 x 7 ainsi que l'influence d'un recuit de l'échantillon et d'une adsorption d'oxygène sur les propriétés de l'interface. Les expériences ont été entreprises en étroite collaboration avec A. CROS et F. SALVAN (ERA 373, Université Aix Marseille 2, Luminy) ainsi que J. DERRIEN (I.S.E.A., Université Haute-Alsace, Mulhouse). Les dépôts ont été réalisés à partir, soit d'un évaporateur élaboré type cellule de Knudsen, soit d'un dispositif simplifié de cavaliers métalliques sur fil de tungstène.

L'évaporateur faible flux a été conçu, mis en oeuvre et calibré au préalable à Marseille, puis adapté à notre enceinte. Il s'agit d'une cellule de type Knudsen, qui demeure le système le mieux adapté pour déposer d'une manière homogène, une faible quantité connue de métal sur la surface d'un cristal. Le système utilisé garantit :

- de faibles flux d'évaporation stables et reproductibles (1 à 3 monocouches à la minute)

- une élévation très limitée de la pression ($<10^{-9}$ mbar) dans l'enceinte de travail et une pollution négligeable de la surface au cours de l'évaporation (aucun signal de carbone détecté en spectroscopie AUGER).

La cellule est constituée d'un creuset en graphite percé d'une mince ouverture. Un système de chauffage par filament de tungstène et écrans réflecteurs assure une bonne stabilité de la température et, par suite, un flux de métal constant et reproductible arrivant sur le substrat. Ce flux, d'abord collimaté par le trou ($\varnothing$ = 1,5 mm) du creuset, est de plus limité par un diaphra-

gme avant d'être éventuellement obturé par un cache qui fixe le temps d'évaporation. Enfin, l'angle d'incidence peut varier suivant la position de l'échantillon.

La cellule et son four sont placés dans une enceinte auxiliaire (munie d'un système de pompage ionique et cryogénique) séparée de l'enceinte de travail par un raccord de faible conductance. Cela permet de maintenir dans l'enceinte des pressions inférieures à 10^{-9} mbar pendant les évaporations.

L'autre système d'évaporation utilisé est constitué de cavaliers de métal disposés sur une spire de tungstène dans laquelle passe un courant de quelques ampères, et d'un diaphragme pour collimater le flux émis. Ce dispositif a été utilisé pour une partie des expériences faites avec l'or qui "mouille" plus facilement sur le tungstène que l'argent. Dans la gamme de recouvrements étudiée, cette méthode d'évaporation se révèle très satisfaisante.

Pour déterminer les quantités de métal déposées, le calibrage des flux est réalisé avec une microbalance à quartz. La méthode consiste à introduire la pastille de quartz (après étalonnage préalable) à l'emplacement exact occupé par l'échantillon. Pour mesurer la variation d'épaisseur, on utilise le principe de la variation de la fréquence propre d'oscillation du cristal quand il est recouvert d'un dépôt. Le calibrage à faible dépôt est obtenu par extrapolation linéaire de la courbe faite à fort dépôt, relayée ensuite par la spectroscopie AUGER. L'incertitude sur les recouvrements a été évaluée à ± 10 %.

Compte tenu que le coefficient de collage du métal (Ag ou Au) est égal à l'unité (G. LE LAY, thèse d'état, 1977, Marseille), la durée de l'exposition fixe le taux de recouvrement Θ. Celui-ci est référencé à la surface (111) du silicium. Il s'exprime comme le rapport entre le nombre d'atomes de métal déposés au nombre d'atomes de silicium de la surface (111) soit $7{,}86 \times 10^{14}$ atomes/cm^2. Une monocouche de métal ($\Theta = 1$ mc) est donc définie comme correspondant à un atome de métal par atome de silicium de surface. Par conséquent, la formation d'un plan compact (111) de métal (Ag ou Au) est équivalente à un taux de recouvrement $\Theta_m \simeq 1{,}8$ mc, le nombre d'atomes de métal dans le plan (111) étant égal à environ $1{,}38 \times 10^{15}$ atomes/cm^2.

d - Caractérisation AUGER et DEL et orientation du plan d'analyse

Le contrôle de la qualité chimique et cristalline est fait respectivement à partir de la spectroscopie AUGER (Riber) et de la diffraction d'électrons lents (Riber), techniques suffisamment répandues pour ne pas les décrire ici. Pour une surface propre, on recherche le spectre AUGER caractéristique du silicium (vers 91eV) exempt des structures dues aux éléments contaminants habituels (carbone vers 273 eV et oxygène vers 510 eV). La figure de diffraction en DEL doit révéler la reconstruction spécifique du mode de préparation avec des tâches intenses se détachant sur un faible fond continu (figure 14), mais aussi :

- en ce qui concerne ***les surfaces clivées,*** la DEL renseigne sur l'importance des défauts et sur le nombre de domaines induits par le clivage. Leur localisation est déterminée avec rapidité et précision grâce aux indications des vis micrométriques du manipulateur. Cette cartographie est très précieuse pour l'analyse en photoémission angulaire.

- dans le cas ***des surfaces nettoyées,*** l'efficacité du nettoyage peut être testée à chaque étape. On procède généralement au cycle d'opérations suivantes : bombardement ionique - DEL - recuit-AUGER. Ce cycle est renouvelé jusqu'à ce que la qualité cristallochimique soit jugée bonne.

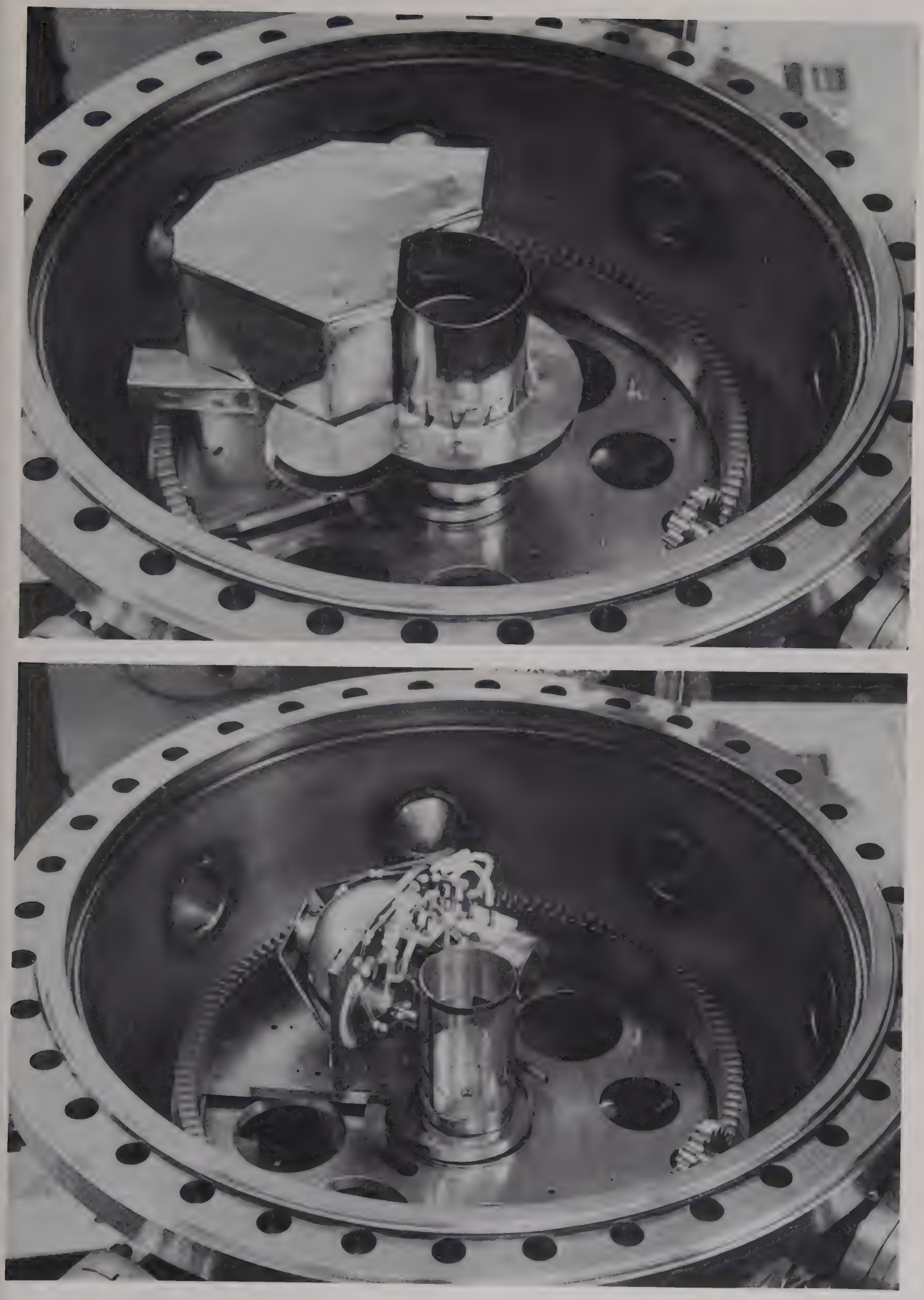


Figure 38 : Niveau inférieur (II) de l'enceinte de travail avec et sans blindage de l'analyseur

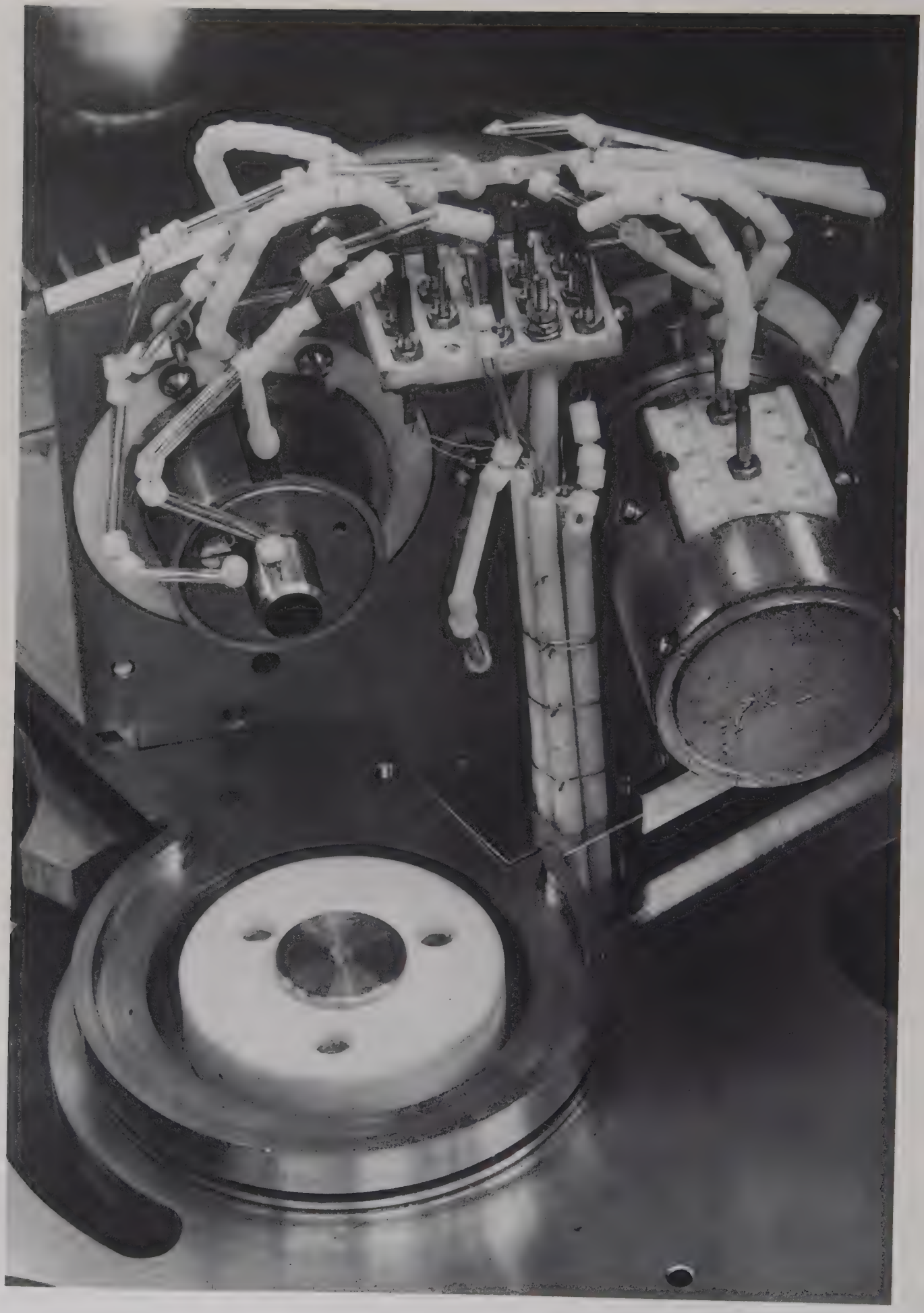


Figure 39 : Analyseur sphérique 180° (vue de face)

- pour ce qui est ***des interfaces,*** d'une part les évaporations sont contrôlées par l'évolution des diagrammes DEL qui informe sur le degré d'ordre en surface. D'autre part, la variation des intensités relatives des pics AUGER du silicium et du métal donne des indications sur la stoechiométrie de la phase absorbée par comparaison avec d'autres études.

Une fois renseigné sur la qualité de la préparation, l'ultime opération, avant de descendre au niveau II de la photoémission angulaire, est l'orientation du substrat, grâce à sa figure de diffraction en DEL. Par rotation de l'échantillon dans son plan, il s'agit d'amener un axe de haute symétrie du réseau réciproque de surface dans le plan horizontal, qui est le plan d'analyse ultérieur des électrons photoémis. Cela correspond à une variation de l'angle azimuthal φ qui ne peut dépasser 100°, valeur imposée par le porte-échantillon.

4. – NIVEAU II DE L'ENCEINTE : ANALYSE DES PHOTOELECTRONS

Une fois orienté, l'échantillon est descendu au niveau II (figure 36) au centre d'une cellule cylindrique. La photo de la figure 38 présente la partie inférieure de l'enceinte avec et sans blindage de la partie analyse.

a - Description et mise en place du dispositif de photoémission angulaire

Nous décrivons d'abord et successivement les différents éléments du montage : analyseur, cablage, blindage, cellule, système de rotation, puis leur mise en place.

L'analyse énergétique des photoélectrons est faite avec un analyseur électrostatique de type sphérique 180°. Les caractéristiques et performances sont détaillées dans le paragraphe suivant. Les éléments, dont les plans nous ont été fournis par le service de physique atomique (C.E.A. Saclay), ont été réalisés essentiellement en molybdène par l'Optique Scientifique, et assemblés par H. ROUSSEAU et G. CHAUVIN à Saclay.

L'analyseur (figure 39) est constitué des éléments suivants :

- une optique d'entrée focalisatrice et retardatrice composée de quatre lentilles électrostatiques E_4, E_3, E_2 et E_1 (E_4 étant la première électrode vue par le photoélectron).
- une électrode de focalisation ou buse d'entrée B_e
- une électrode supplémentaire de refocalisation E_S
- deux électrodes de déflection, mâle et femelle, en forme de demi-sphères
- une électrode de refocalisation à la sortie ou buse de sortie B_s
- un multiplicateur tubulaire d'électrons muni de son blindage (channeltron type Bendix CEM 4028 de Teknis, alimentaton HP 6525 A).

Le montage des céramiques et des amenées de tension, de même que le blindage et la cellule ont été conçus et réalisés par nos soins. Les éléments de l'analyseur et les passages de tension (fils de niobium Ø 1 mm) sont isolés électriquement au moyen de rotules d'alumine, de capillaires en verre ou de perles de rubis. Il est donc possible de faire varier indépendemment chacun des potentiels. Pour améliorer les taux de comptage, un blindage magnétique en Co-Netic recuit sous hydrogène (Sogemet) s'est révélé indispensable. Ce n'est pas son encombrement qui limite l'angle d'incidence de la lumière (donc la polarisation, cf. figure 11) mais l'extrémité

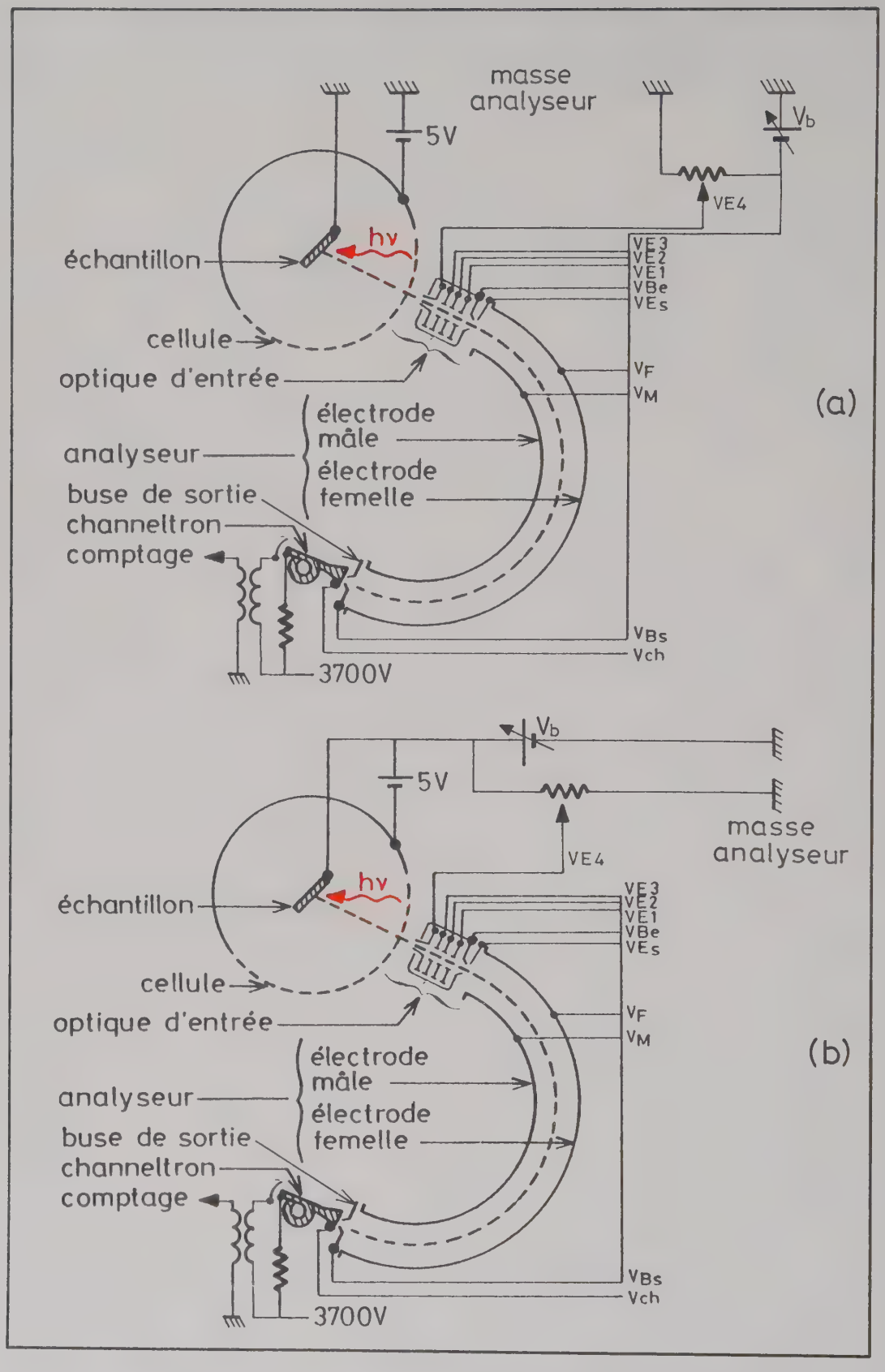


Figure 41 : Les deux modes de fonctionnement de l'analyseur sphérique

a - balayage analyseur

b - balayage échantillon

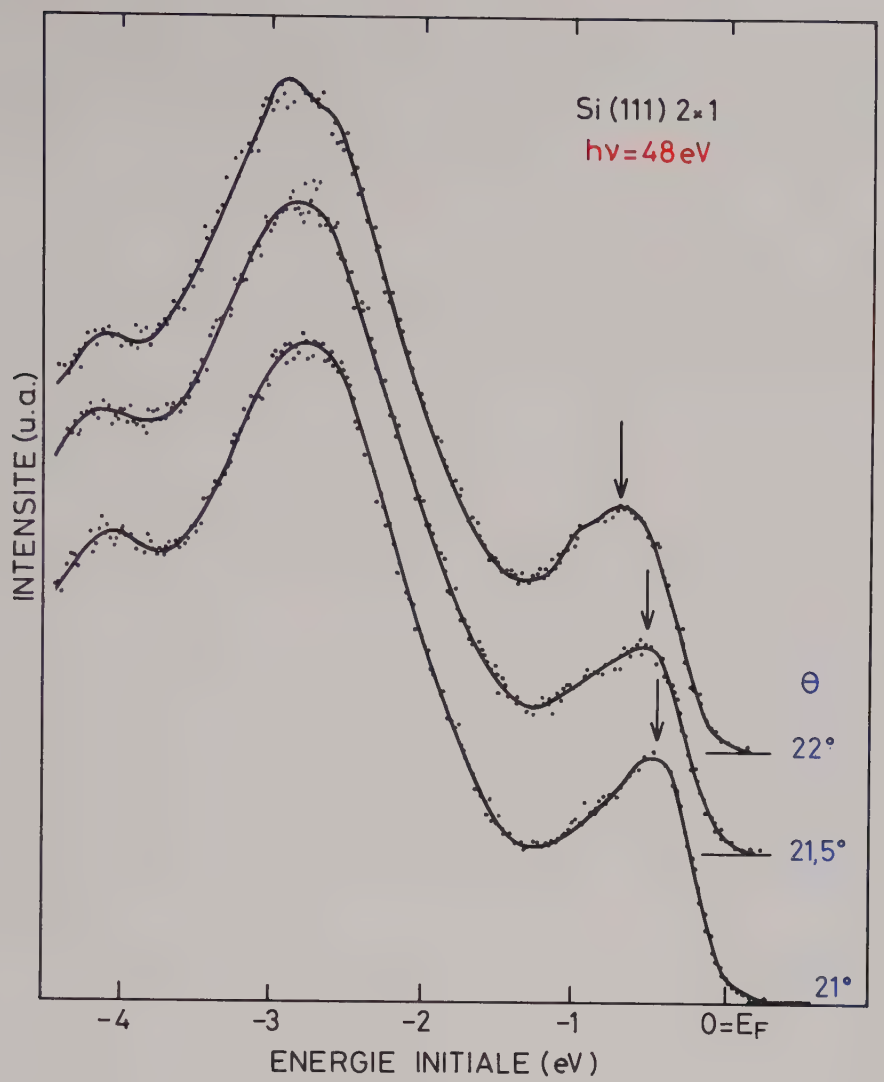


Figure 40 : Résolution angulaire

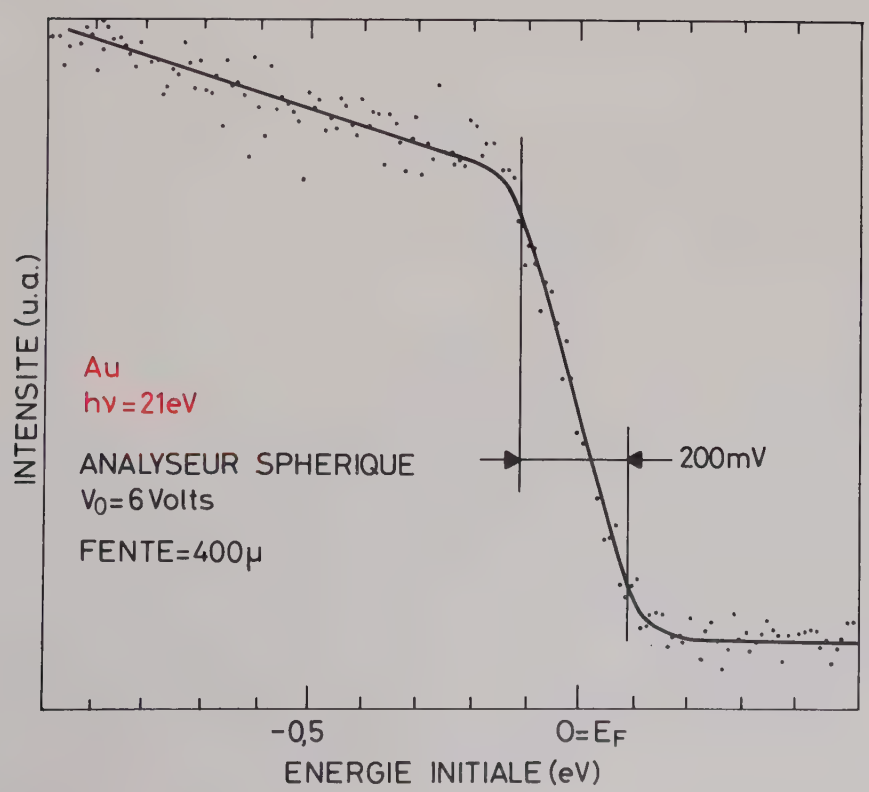


Figure 42 : Résolution énergétique

de l'optique d'entrée de l'analyseur lui-même. Notons que la direction du rayonnement synchrotron étant fixe, c'est la rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical qui détermine la polarisation. Les angles α minimal (polarisation s) et maximal (polarisation p) deviennent respectivement égaux à 32° et 67,5° (au lieu de 0° et 90°) ce qui donne des taux de polarisation d'environ 70 %.

Le blindage magnétique enveloppe l'ensemble analyseur-cellule. Celle-ci, constituée d'un corps en acier inoxydable amagnétique et de grille en molybdène de haute transparence, est solidaire de la plaque support par l'intermédiaire d'une pièce en céramique (usinage : Sotimi, Ets Soptel) qui assure l'isolement électrique.

L'analyseur est fixé sur un secteur, lui-même solidaire de la couronne crantée qui est mobile sur la plaque support. La rotation est assurée par des perles de rubis (Pihor) logées dans deux cages minces concentriques. Un pignon monté sur un passage rotation commande le mouvement. L'analyseur peut ainsi tourner dans un plan horizontal, ce qui autorise, une fois l'angle azimuthal φ choisi avec la DEL, des mesures à angle polaire θ variable. La réalisation en acier inoxydable amagnétique de ce dispositif (plaque support + couronne crantée + cages à roulements + secteur + pignon) a été confiée aux ateliers TIC (Cachan).

Le réglage de la plaque support dans l'enceinte (fait une fois pour toutes) et celui de l'enceinte par rapport au rayonnement synchrotron (à chaque déménagement du bâti) utilisent comme repérage le centre des huit brides Ø 38 dont les axes sont situés dans un même plan. Leur point de concours définit le centre optique du niveau II, soit le point de focalisation de l'émission synchrotron. Le positionnement du dispositif de photoémission dans l'enceinte (centrage, planéité et hauteur) a été assuré par deux faisceaux lasers croisés, passant par le centre de brides Ø 38 (munies ultérieurement de hublots niveau zéro), compte tenu de la hauteur par rapport à la plaque support, de l'ouverture de l'optique d'entrée. Enfin, pour s'aligner sur le rayonnement synchrotron, on fait en sorte que celui-ci passe par le centre de la bride d'entrée et celui du hublot opposé. Les réflexions d'une surface placée au centre optique, doivent être dans un même plan horizontal et ressortir par les centres des hublots Ø 38, compte tenu de la distance focale du miroir de refocalisation.

b - Les performances de l'analyseur

Plusieurs raisons ont orienté ***le choix de l'analyseur*** vers un instrument à symétrie sphérique 180° : d'une part le principe même de l'appareil (système dispersif + dispositif de préretardation) a largement fait ses preuves dans les expériences de photoémission. D'autre part, pour les études envisagées sur les surfaces de semiconducteurs, les performances (en transmission et en focalisation) de l'analyseur sphérique 180° paraissent supérieures à celles d'un spectromètre à symétrie cylindrique 127°.

L'analyseur sphérique 180° est un système dispersif, constitué de deux plaques hémisphériques entre lesquelles un champ électrostatique courbe les trajectoires des électrons. Avec un angle azimuthal de 180°, l'image de la fente d'entrée se forme en toute rigueur sur la fente de sortie. Le spectre de photoémission est obtenu en faisant varier le potentiel retardateur entre l'échantillon et l'analyseur. C'est un mode de fonctionnement classique dit à résolution (absolue) ou bande passante constante (même énergie d'analyse), bien adapté aux études de photoémission. A l'entrée de l'analyseur, le système de lentilles électrostatiques permet de former à l'entrée des deux plaques hémisphériques l'image du point source que constitue la tâche lumineuse sur l'échantillon. A la sortie de l'analyseur, les électrons sont canalisés par une électrode focalisatrice avant d'être collectés puis amplifiés par le channeltron.

Dans les paragraphes suivants, nous présentons une évaluation de la résolution angulaire à partir de nos conditions expérimentales. Nous développons en outre quelques considérations théoriques sur l'analyseur sphérique, qui déterminent une estimation théorique de la résolution énergétique. Nous précisons enfin les mises au point des potentiels de l'analyseur qui ont permis d'obtenir un bon compromis entre efficacité de comptage et résolution énergétique instrumentale.

La résolution angulaire est difficile à estimer du fait de notre méconnaissance de l'influence de l'optique d'entrée sur le faisceau de photoélectrons. Néanmoins, on peut faire une évaluation à partir des caractéristiques géométriques de l'ensemble échantillon-ouverture de la première lentille, puisqu'il s'agit d'une optique à trous dans un analyseur sphérique. Sachant que :

d (diamètre du trou d'entrée) $\simeq$ 1 mm
D (distance échantillon-trou d'entrée) $\simeq$ 23 mm

on obtient pour l'ouverture angulaire maximale (demi-angle solide) une valeur d'environ $\Delta\theta \simeq 0{,}6°$. Nous pensons que notre résolution angulaire est meilleure. Des effets importants sont en effet observés sur la surface Si (111) 2 x 1 quand l'analyseur tourne d'un angle inférieur ou égal à 0,5° (figure 40). La conséquence immédiate de cette remarquable résolution angulaire est une bonne définition dans la zone de Brillouin.

La résolution énergétique R, une des figures de mérite des systèmes dispersifs, s'exprime par :

$$R = \frac{\Delta E}{E_a} \qquad (42)$$

où ΔE désigne la largeur à mi-hauteur de la distribution (bande passante ou résolution absolue) et E_a l'énergie d'analyse de l'instrument. Elle peut s'écrire aussi sous la forme approximative suivante [193-196] :

$$\frac{\Delta E}{E_a} \simeq \frac{1}{2} A \Delta S + \frac{1}{4} B\alpha^n + \frac{1}{4} C\beta^2 \qquad (43)$$

- A, B, C et n sont des paramètres caractéristiques d'une géométrie donnée
- α et β sont les demi-divergences angulaires respectivement dans le plan de déflexion (plan horizontal) et perpendiculaire au plan de déflexion (plan vertical)
- ΔS désigne la largeur de la fente d'entrée

Dans le cas d'un analyseur à symétrie sphérique :

- $B = 1 \quad ; \quad C = 0 \quad ; \quad n = 2$ (44)
- $A = \frac{1}{R_o}$

où R_o est le rayon de courbure de la trajectoire centrale circulaire, suivie par l'électron entrant normalement à la face d'entrée. Si R_1 et R_2 désignent les rayons des deux sphères ($R_1 < R_2$) il vient pour le rayon moyen :

$$R_o = \frac{1}{2}(R_1 + R_2) \qquad (45)$$

Avec les conditions (44), l'expression (43) devient :

$$\frac{\Delta E}{E_a} \simeq \frac{\Delta S}{2R_o} + \frac{\alpha^2}{4} \tag{46}$$

La résolution absolue ΔE est donc d'autant meilleure que l'énergie d'analyse est plus faible. Compte tenu de nos conditions géométriques :

$$\begin{aligned} R_1 &= 25 \text{ mm} \\ R_2 &= 35 \text{ mm} \\ S &= 1 \text{ mm} \end{aligned} \tag{47}$$

et que le deuxième terme en α dans l'expression (46) est négligeable, il vient :

$$\frac{\Delta E}{E_a} \simeq \frac{\Delta S}{2R_o} \simeq \frac{1}{G_o} \tag{48}$$

Il nous faut maintenant estimer ΔE à partir des caractéristiques de l'analyseur. Quelques notions d'électrostatique montrent que la bande passante de l'analyseur ne dépend que de la différence de potentiel V_o appliquée aux bornes des sphères. En symétrie sphérique, le champ électrostatique radial s'exprime en effet par :

$$\mathcal{E}(r) = \frac{V_o}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \quad \frac{1}{r^2} \tag{49}$$

Sur la trajectoire centrale d'équation :

$$\frac{m v^2}{R_o} = q\,\mathcal{E}(r) \tag{50}$$

l'énergie cinétique des électrons, c'est-à-dire l'énergie d'analyse, s'écrit :

$$E_c = E_a = \frac{1}{2} m v^2 \tag{51}$$

En combinant les expressions (50) et (51), il vient :

$$\frac{2E_a}{R_o} = q\,\mathcal{E}(R_o) = \frac{q V_o}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \quad \frac{1}{R_o^2} \tag{52}$$

On obtient finalement pour l'énergie d'analyse :

$$E_a = \frac{q V_o}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} = \frac{q V_o}{C} \tag{53}$$

$$\text{avec } C = \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \tag{54}$$

où C est la constante caractéristique de l'analyseur sphérique qui, avec nos conditions expérimentales (47) vaut :

$$C = 0{,}686 \tag{55}$$

L'expression (53) exprime que l'analyseur sphérique, pour une géométrie donnée, transmet sur la trajectoire centrale,des électrons, dont l'énergie ne dépend que de la tension V_o appliquée entre les sphères. Grâce à ce résultat, il est facile d'estimer la bande passante de notre analyseur à partir des expressions (48), (53) et (55) soit,

$$\Delta E \simeq 0{,}024\ q\, V_o \qquad (56)$$

La bande passante de l'analyseur n'est fonction que de la différence de potentiel entre les électrodes de déflexion. Cette propriété autorise deux méthodes équivalentes d'analyse énergétique des photoélectrons, tout en travaillant à énergie d'analyse fixe. En effet, pour faire varier le potentiel retardateur entre l'échantillon et l'analyseur on peut :

- soit faire varier le potentiel de l'échantillon et maintenir constants les potentiels de l'analyseur
- soit faire varier les potentiels de l'analyseur (donc aussi l'énergie d'analyse) et garder constant celui de l'échantillon.

La figure 41 schématise ces deux modes de fonctionnement.

Expérimentalement, ***la mise au point des potentiels de l'analyseur*** a été faite sur le poste A43, qui délivre des énergies de photons inférieures à 40 eV avec un maximum d'intensité vers 20 eV. Nous avons entrepris tous nos tests sur la surface Cu (110) en nous aidant des études faites sur le premier bâti de photoémission angulaire, avec un analyseur cylindrique 127° dans des conditions expérimentales comparables.

La première opération, et non la plus simple, fut de restituer avec notre analyseur la forme raisonnable d'une courbe connue sur le cuivre, tâche longue et ingrate en raison de notre ignorance initiale des potentiels à appliquer. Pour appréhender l'influence relative des potentiels, le mode de fonctionnement retenu a été de balayer les potentiels de l'échantillon et de la cellule en laissant constants ceux de l'analyseur. Cette recherche des tensions à appliquer nous a conduit :

- à déterminer d'abord l'énergie d'analyse, c'est-à-dire les tensions appliquées aux électrodes mâle et femelle
- puis à imposer des tensions pour B_e, E_S et B_s très voisines du potentiel moyen $V_o/2$
- enfin à faire varier les potentiels de l'optique d'entrée, compte tenu d'une valeur donnée du potentiel appliqué sur l'entrée du channeltron.

Au cours de la deuxième étape, nous avons testé l'influence respective des différentes électrodes pour trouver les meilleurs compromis transmission-résolution. Il a fallu tenir compte notamment que ,pour augmenter la résolution, on doit diminuer l'énergie d'analyse, mais que ,dans ce cas, le nombre de coups chute de manière importante. En outre, la transmission de l'ensemble analyseur-cellule varie à cause du rôle d'adaptation de l'optique d'entrée. Cela nous a contraint à n'appliquer sur l'électrode E_4, qu'une partie de la tension de balayage, afin de maximiser le nombre de coups.

Pour entreprendre ***nos expériences sur la surface Si (111),*** nous avons adopté un réglage avec une différence de potentiel V_o entre les électrodes déflectrices mâle et femelle égale à 6,7 volts. Elle correspond à $\Delta E^{th} = 160$ mV pour la valeur théorique de la bande pas-

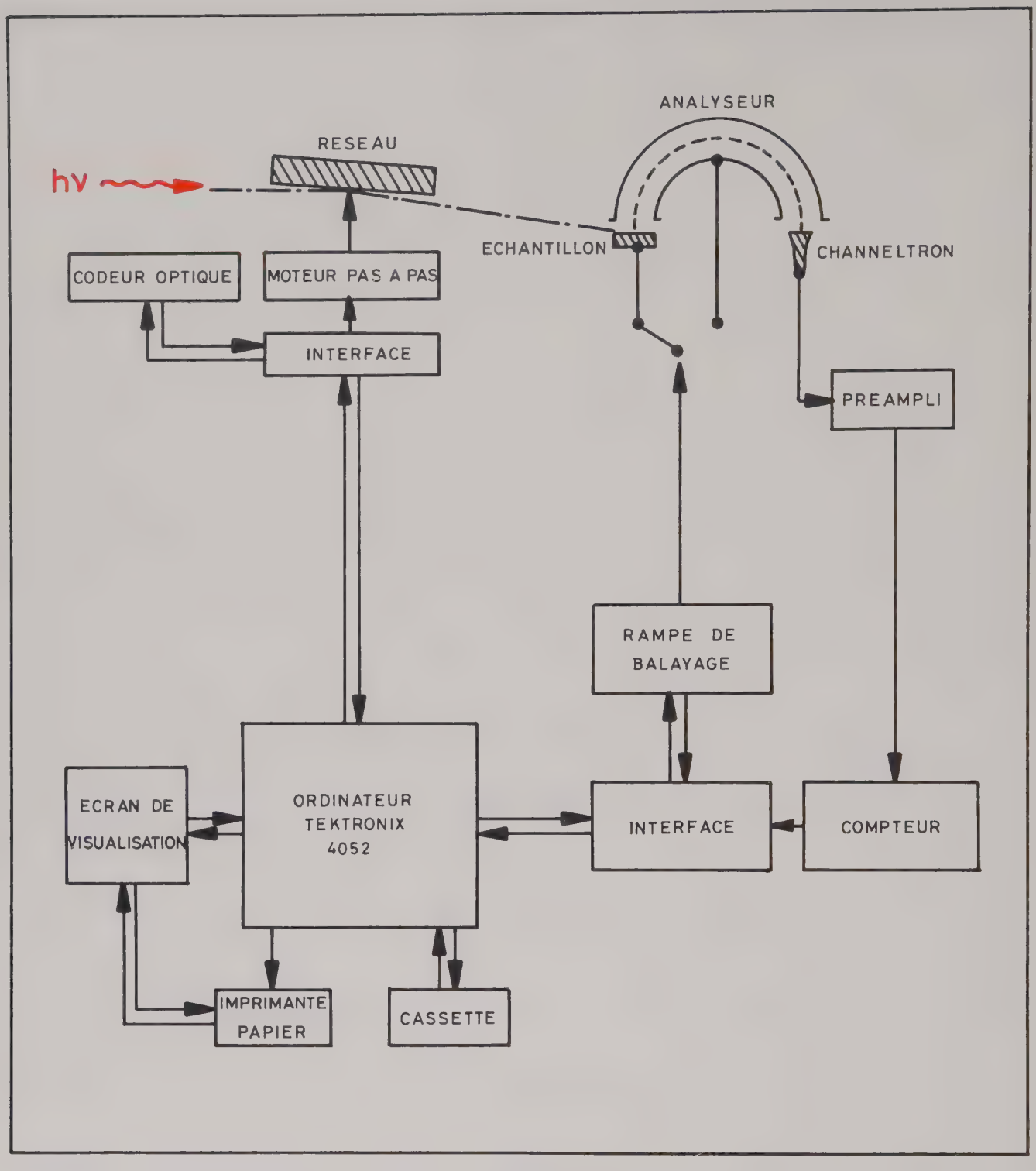


Figure 43 : Synoptique du sytème d'acquisition

sante de l'analyseur. Compte tenu, pour les caractéristiques du monochromateur utilisé, des valeurs suivantes :

- dispersion D = 18,9 Å/mm dans le plan de la fente de sortie pour le réseau 1900 traits/mm
- largeur de la fente de sortie $\leqslant 250\,\mu$
- énergie des photons h ν = 20 eV

nous avons conservé une résolution énergétique expérimentale totale ΔE_{tot}^{exp} (monochromateur + analyseur) inférieure à 250 mV (figure 42)

Il est alors possible d'évaluer la résolution énergétique expérimentale de l'analyseur:

$$\Delta E^{exp} = \sqrt{(\Delta E_{tot}^{exp})^2 - (\Delta E_{mono}^{exp})^2} \qquad (57)$$

où ΔE_{mono}^{exp} désigne la résolution du monochromateur imposée par la largeur L de la fente de sortie. Avec L = 250 μ, soit ΔE_{mono}^{exp} = 150 mV, on obtient ΔE^{exp} = 200 mV, légèrement supérieure à la valeur théorique.

La valeur d'environ 250 mV, que nous avons retenue pour la résolution instrumentale totale, demeure raisonnable pour l'étude des états électroniques de surface du silicium, car elle ***assure un compromis satisfaisant entre :***

- d'une part, ***un bon taux de comptage*** : nécessité de travailler rapidement, étant donné la sensibilité des états de surface à la contamination, mais également le rendement de photoémission du silicium inférieur à celui des métaux.
- d'autre part, ***une résolution raisonnable*** : suffisante pour étudier la dispersion des états de surface.

5. – ACQUISITION ET TRAITEMENT DES MESURES

Pour ***le pilotage de l'expérience de photoémission,*** le choix du calculateur de table, Tektronix 4052, a été subordonné à différents impératifs. La prise de données doit se faire selon le mode digital où les impulsions sont comptées et envoyées à une mémoire numérique. La série Tektronix possède un langage basique sur mode séquentiel, qui assure une grande souplesse pour la mise au point des programmes et le traitement des mesures. Le modèle 4052 comporte un système graphique particulièrement évolué, de loin le plus rapide parmi ses concurrents de l'époque et donc très bien adapté aux études de surface envisagées. De plus, cet ordinateur a l'avantage de posséder une mémoire interne très étendue (56 kmots de 16 bits) et une grande vitesse de lecture de données sur cassettes. Enfin, le matériel choisi est venu s'insérer de façon homogène dans le hall d'expérience déjà équipé de matériel Tektronix. Le programme, que nous avons mis au point (avec D. DAGNEAUX), gère notamment la commande du monochromateur et l'affichage de la longueur d'onde, le pilotage de la rampe de balayage, l'acquisition, l'accumulation et le stockage des données.

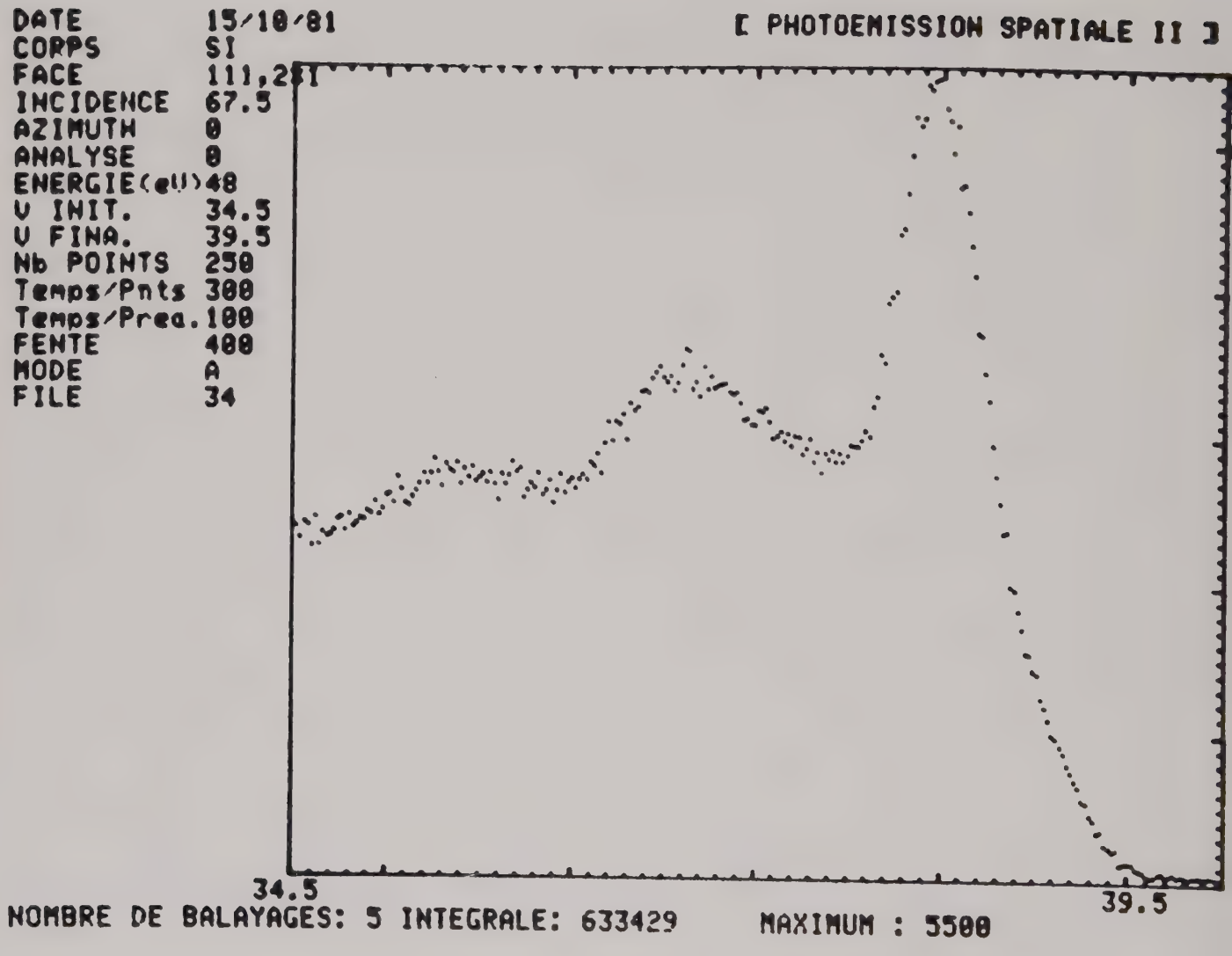


Figure 44 : Exemple de courbe de photoémission.

Le déroulement d'une expérience est donc le suivant. Le programme principal de commande, stocké sur cassette (au début de chaque cassette de données pour plus de facilités), est appelé, chargé et exécuté. L'ordinateur se renseigne alors sur le type de monochromateur utilisé (rappelons que le bâti est conçu pour se transférer d'une ligne à l'autre), puis sur la nature du réseau employé. L'initialisation de l'acquisition se poursuit par la définition successive :

- des adresses des systèmes interfacés : écran de visualisation, fréquencemètre, alimentation de balayage, cassette.

- du numéro du fichier origine, à partir duquel est stocké les spectres de photoémission.

- des paramètres de l'expérience, à savoir: la date, le matériau étudié, la face cristallographique choisie, l'incidence de la lumière, les angles azimuthal et polaire, la largeur de fente.

- des conditions de comptage, c'est-à-dire: l'énergie des photons, l'amplitude de balayage avec les tensions minimale et maximale, le nombre de canaux (ou points), le temps d'accumulation par canal, le temps de préanalyse entre chaque canal, le mode d'accumulation et éventuellement le nombre de passages (c'est-à-dire le nombre d'accumulations).

Aussitôt précisée l'énergie des photons, l'ordinateur commande la rotation du réseau via un ensemble interface-codeur optique-moteur pas à pas, et affiche la valeur de la longueur d'onde demandée. Puis, l'acquisition commence : la tension de balayage est délivrée par un étalon de tension continue programmable Systron Donner M 106-B. A chaque valeur de la tension, les impulsions issues du multiplicateur sont transmises au compteur (fréquencemètre programmable Systron Donner 6041-A) par l'intermédiaire d'un préampli. L'unité d'interface est un convertisseur ASCII Hewlett Packard 59301-A (figure 43). Chaque mesure se matérialisant sous forme d'un point sur l'écran de visualisation, le spectre de photoémission se développe progressivement en temps réel, accompagné de tous les paramètres de l'expérience et de comptage. L'acquisition peut entamer un deuxième passage de mesures après avoir normalisé le premier à la valeur supérieure. Ces deux balayages, celui terminé et celui en cours, décalés l'un par rapport à l'autre, sont visibles simultanément sur l'écran. L'accumulation se poursuit, le troisième passage venant se superposer à la somme des deux autres. Pour ce faire, le programme travaille avec deux tableaux numériques.

La phase de mesures s'arrête au nombre de passages désiré ou éventuellement présélectionné. La courbe finale est tracée sur l'écran, accompagnée du nombre de passages, des valeurs de l'intégrale et du maximum du nombre de coups (figure 44). Cela fait, l'ensemble est imprimé sur support papier de format variable selon les lignes de lumière : en 21 x 30 avec l'imprimante électrostatique Versatek (ligne A4) ou en 17 x 21 avec l'imprimante Tektronix (ligne A6). Puis les données sont transférées sur cassettes dans le fichier préalablement demandé, mais dont l'occupation est testée avant le stockage. Celui-ci une fois réalisé, l'ordinateur incrémente le numéro du fichier et remet à zéro les deux tableaux. Enfin, il réclame automatiquement les conditions d'une nouvelle acquisition. Comme il conserve en mémoire celles de la précédente phase de mesures, seuls sont introduits les nouveaux paramètres.

Par ailleurs, le déroulement de l'accumulation peut être interrompu à l'aide de sous-programmes auxiliaires qui permettent notamment les opérations suivantes : suppression d'un passage du fait de mesures défectueuses (parasites), arrêt sur une tension de balayage donnée pour effectuer des réglages, visualisation intermédiaire, copie en cours d'acquisition. Enfin, l'ordinateur permet, avec d'autres sous-programmes, la relecture et le traitement mathématique des spectres enregistrés.

IV. – CONCLUSION

Nous disposons donc d'un ensemble de travail en ultravide particulièrement bien adapté à l'étude des états électroniques de surface des matériaux. Il comprend :

- *une expérience de photoémission angulaire* très performante grâce :
  - au rayonnement synchrotron dont les caractéristiques (source ponctuelle fortement polarisée, à haut flux, de faible divergence, dans une gamme d'énergie importante) sont très utiles dans l'étude des surfaces.
  - à un analyseur adapté, au réglage optimisé.
  - à un système informatique souple et bien conçu.
- *des moyens de préparation et de caractérisation* qui assurent un contrôle précis de la cristallochimie de la surface.

D - LA SURFACE Si (111) PROPRE: RESULTATS

I. — La surface Si (111) 2 x 1
II. — La surface Si (111) 7 x 7
III. — Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique de surface de la face (111) propre du silicium. Nous exposons successivement les résultats sur la surface Si (111) 2 x 1, puis sur la surface Si (111) 7 x 7. Nous nous efforçons de discuter nos résultats en liaison avec les modèles cristallographiques proposés pour les deux reconstructions.

I. – LA SURFACE Si (111) 2 x 1

Dans ce chapitre, nous exposons tout d'abord nos résultats sur les états électroniques de surface. Nous présentons ensuite les récents développements expérimentaux et théoriques. Enfin, nous comparons nos résultats aux derniers calculs proposés.

1. – PRESENTATION DES RESULTATS

Dans ce paragraphe, nous présentons et interprétons les résultats obtenus sur la surface Si (111) 2 x 1 propre. Nous exposons :

- dans une première étape, les résultats obtenus quand l'analyse des photoélectrons est faite à la normale à la surface ($\theta = 0°$) en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents, afin de pouvoir distinguer les états électroniques de surface de ceux de volume. En émission normale, on examine alors la direction ΓL dans la zone de Brillouin de volume et le point $\bar{\Gamma}$ de la zone de Brillouin de surface.

- puis, les études de l'émission des photoélectrons en fonction de l'angle polaire ($\theta \neq 0°$). En émission hors normale, on examine alors la structure électronique de surface en fonction de $k_{//}$, et plus particulièrement la structure de bande des états de surface.

Chaque étude présentée est accompagnée de la description du diagramme de diffraction d'électrons lents, afin de caractériser avec précision la cristallographie de la zone étudiée en photoémission et de pouvoir mieux corréler propriétés structurales et propriétés électroniques.

a - Mise en évidence et propriétés des états électroniques de surface

Cette étude porte sur la surface Si (111) qui, après clivage, fournit *le diagramme de diffraction* reproduit sur la figure 45. Nous remarquons :

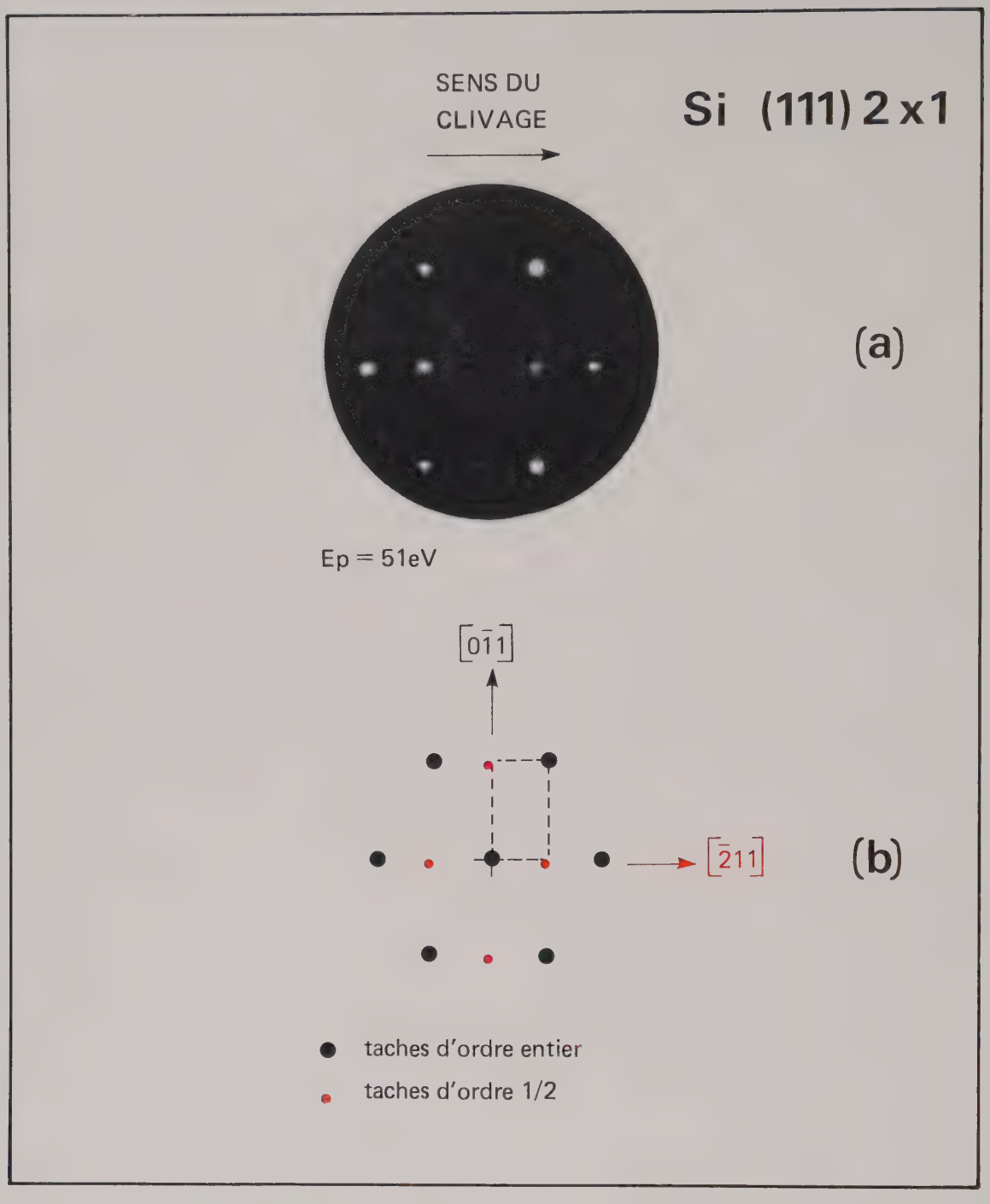


Figure 45 : Diagramme DEL de Si (111) 2x1 obtenu après clivage (pour les résultats des figures 46, 47, 48, 50) :
a - diagramme observé à Ep = 51eV.
b - réseau réciproque correspondant.

- l'existence d'un seul domaine, avec une disposition des taches d'ordre 1/2 suivant la direction de clivage $[\bar{2}11]$

- une même et forte intensité pour toutes les taches.

- aucun dédoublement des taches, quelle que soit l'énergie primaire des électrons incidents.

- un très faible fond continu.

Ces observations permettent d'affirmer que la surface possède une très faible densité de défauts. Les faibles dimensions de la tache synchrotron sur l'échantillon ($\simeq$ 0,5 x 0,5 mm^2) nous assurent que nous explorons uniquement la partie de la surface repérée et caractérisée par DEL.

Pour distinguer les états de surface des états de volume, deux tests doivent être alors réalisés :

- le premier test conduit à l'examen des courbes de photoémission en émission normale ($\theta = 0°$) quand l'énergie $h\nu$ des photons incidents varie, car la position en énergie d'un état de surface demeure invariante.

- le deuxième test consiste à observer le comportement des spectres sous l'effet d'une contamination de la surface (par exposition à la pression résiduelle ou par adsorption de gaz comme l'oxygène). En effet, l'intensité d'un état de surface décroît fortement sous l'adsorption de gaz.

Dans une première étape, nous nous sommes donc intéressés à l'évolution des spectres de photoémission en fonction de $h\nu$, avec ***des conditions expérimentales particulières :***

- d'une part, grâce au rayonnement synchrotron, nous avons choisi de travailler dans une gamme d'énergies de photons (25 - 80 eV), où le libre parcours moyen des électrons excités est minimum, afin d'augmenter le poids de la structure électronique de surface dans les spectres de photoémission. En effet, à ces énergies, la profondeur d'échappement des électrons (figure 5) est de quelques Angströms ($\simeq$ 5 Å). Cela signifie que la majorité des électrons est issue en première approximation des deux premières couches (séparées de 6,3 Å).

- d'autre part, les échantillons sont de type n et fortement dopés ($n = 2 \times 10^{19}$ cm^{-3}). Le choix de cette densité de porteurs se justifie par le fait que la valeur du travail de sortie W = - 4,79 eV [30] est légèrement inférieure à celle d'échantillons moins dopés. Cela permet, entre le niveau de Fermi E_F et le sommet de la bande de valence E_{BV}, une plus grande gamme d'énergie sans contribution des états de volume. En outre, la faible profondeur de la région de charge d'espace et la forte courbure de bande impliquent une réduction de l'émission de ces états de volume au voisinage du sommet de la bande de valence. Ces deux points doivent favoriser une meilleure observation des états de surface.

Ces conditions expérimentales fournissent alors les spectres de photoémission représentés sur la figure 46. Ils ont été obtenus avec un analyseur cylindrique 127° qui possède une résolution angulaire d'environ 1° et une résolution énergétique expérimentale totale inférieure ou au plus égale à 250 mV.

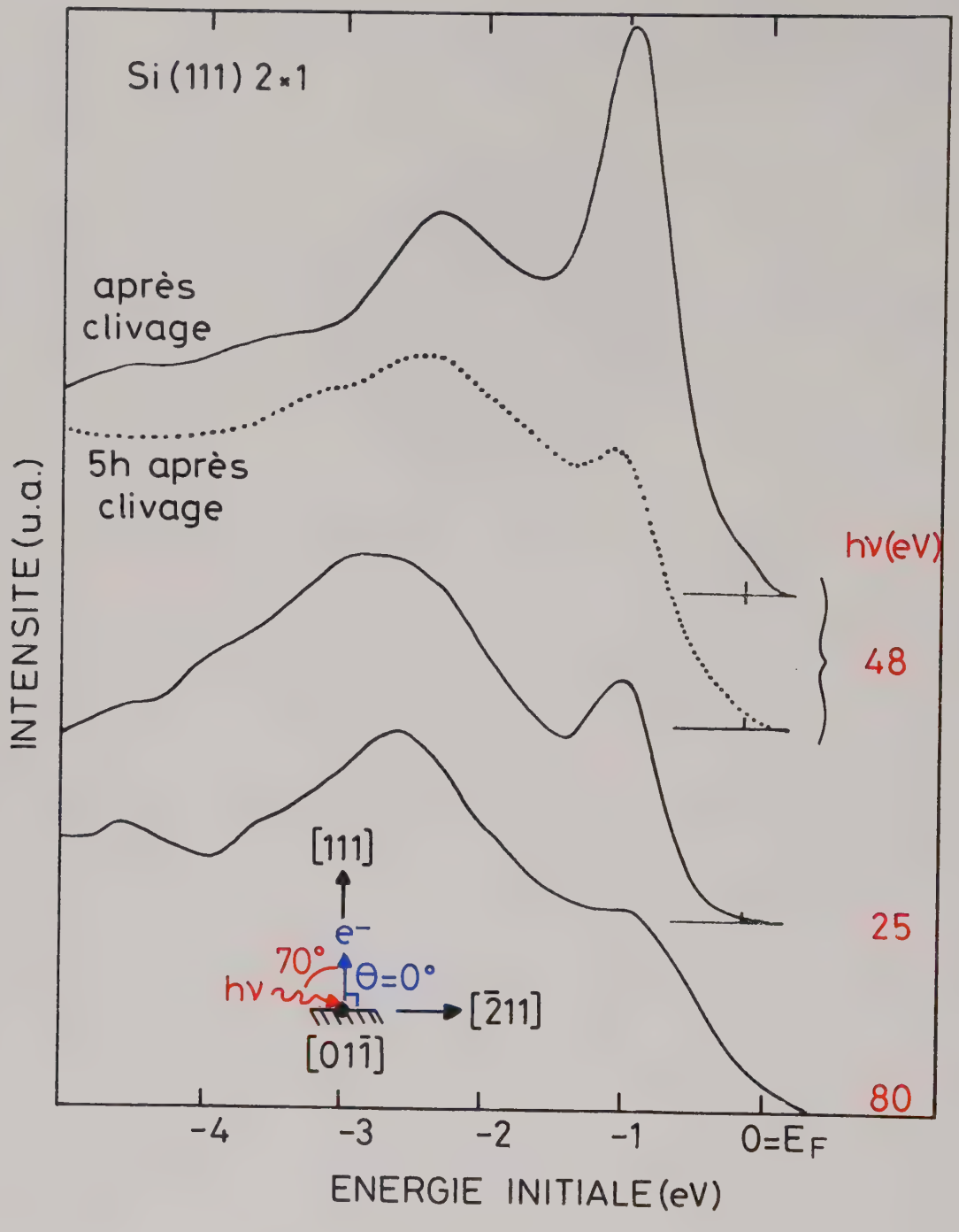


Figure 46 : Evolution en fonction de l'énergie hν des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) pour la surface Si (111) clivée propre.
Diagramme DEL : figure 45

Les structures sont repérées par rapport au niveau de Fermi. La position de celui-ci est obligatoirement déterminée de manière indirecte dans les semiconducteurs comme le silicium. La méthode, que nous avons couramment utilisée, consiste à mesurer le seuil de photoémission d'un échantillon propre d'or, situé au même potentiel que l'échantillon de silicium. Toutefois, ne disposant pas de cette référence dans cette première étude, nous avons exploité nos résultats obtenus (à $h\nu = 120$ eV) sur les niveaux de coeur, en particulier, la mesure de l'énergie cinétique du niveau $2p_{3/2}$, E_C (2p). Nous l'avons confrontée aux investigations de EBERHARDT et al [197] faites dans des conditions voisines d'énergie de photons ($h\nu = 130{,}6$ eV) et de dopage ($n = 8 \times 10^{19}$ cm^{-3}). Cette comparaison nous semblait parfaitement raisonnable : en effet, d'après leurs travaux, la position E_i^{NV} du niveau $2p_{3/2}$, repérée par rapport au niveau du vide, est très peu modifiée si l'énergie des photons varie (de 113,7 eV à 130,6 eV), que le dopage soit $n = 8 \times 10^{19}$ cm^{-3} ou $n = 10^{14}$ cm^{-3}. Pour trouver alors la position du niveau de Fermi, c'est-à-dire pour calculer E_C (2p) + E_i^{NV} (2p) + W ($W < o$), nous avons retenu la valeur du travail de sortie $W = 4{,}79$ eV, mesurée de façon très précise dans des expériences de spectroscopie de rendement de photoémission [30]. Celles-ci permettent également de déduire la position du sommet de la bande de valence E_{BV}, à partir de la valeur $E_F - E_{BV} = 0{,}56$ eV (échantillons fortement dopés). Par comparaison avec nos déterminations suivantes de E_F, à partir d'un échantillon d'or, nous avons constaté toutefois, que l'erreur commise est de l'ordre de 150 mV. Elle est introduite vraisemblablement par l'incertitude sur notre repérage des niveaux de coeur et par l'utilisation de valeurs établies par ailleurs. Nous en avons donc tenu compte dans cette première étude.

L'examen de la figure 46 révèle que le spectre, enregistré à $h\nu = 48$ eV, est dominé par un pic situé à - 1,0 eV. Dans la gamme d'énergie s'étendant de 25 eV à 80 eV, nous constatons que la position en énergie de cette structure ne varie pas : elle ne présente donc pas de dispersion suivant $k_\perp$. De surcroît, si l'on s'intéresse à la courbe représentée par une ligne pointillée, nous observons une nette réduction de l'intensité de cette structure dans le temps, quand la surface demeure exposée (environ 5 heures) après clivage à la pression résiduelle.

Ces deux résultats permettent donc de conclure que la ***structure située à - 1,0 eV sous E_F est due à un état de surface.*** Dans le cadre des définitions rappelées au début de cette thèse, cette structure, quand on l'observe en émission normale, correspond à une résonnance de surface plutôt qu'à un vrai état de surface. Toutefois, nous conserverons cette dernière appellation car nous verrons que, pour certains points de la zone de Brillouin, cette structure est complètement localisée dans la bande interdite. Par ailleurs, le pic que nous observons est à rapprocher de la structure habituellement connue sous le nom d'état de surface, mise en évidence au sommet de la bande de valence dans des études de photoémission intégrée et angulaire (chapitre B.III).

Nous pouvons alors préciser ***la symétrie de l'état initial*** excité correspondant, en exploitant les propriétés de polarisation du rayonnement synchrotron. Examinons donc sur la figure 47 la dépendance, avec la polarisation, de l'intensité de l'état de surface situé à - 1,0 eV. Nous constatons que celui-ci est très fortement excité, quand la composante du champ $\vec{E}$ est perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire en polarisation p, condition presque réalisée avec $\alpha = 70°$. Par contre, nous remarquons que l'intensité de ce pic décroît considérablement en polarisation s, correspondant à une composante du champ $\vec{E}$ parallèle à la surface, que nous réalisons très raisonnablement avec $\alpha = 27°$. A la suite de ces observations, et compte tenu des remarques de HERMANSON [46] sur les règles de sélection en émission normale (paragraphe B.I.2.), nous déduisons que la symétrie de l'état initial est Λ_1 (orbitale sp_z). De plus, à la suite de ces résultats, il faut retenir que la polarisation est un paramètre important pour l'étude des états de surface, dans la mesure où elle amplifie ou atténue, selon les cas, l'intensité des structures correspondantes.

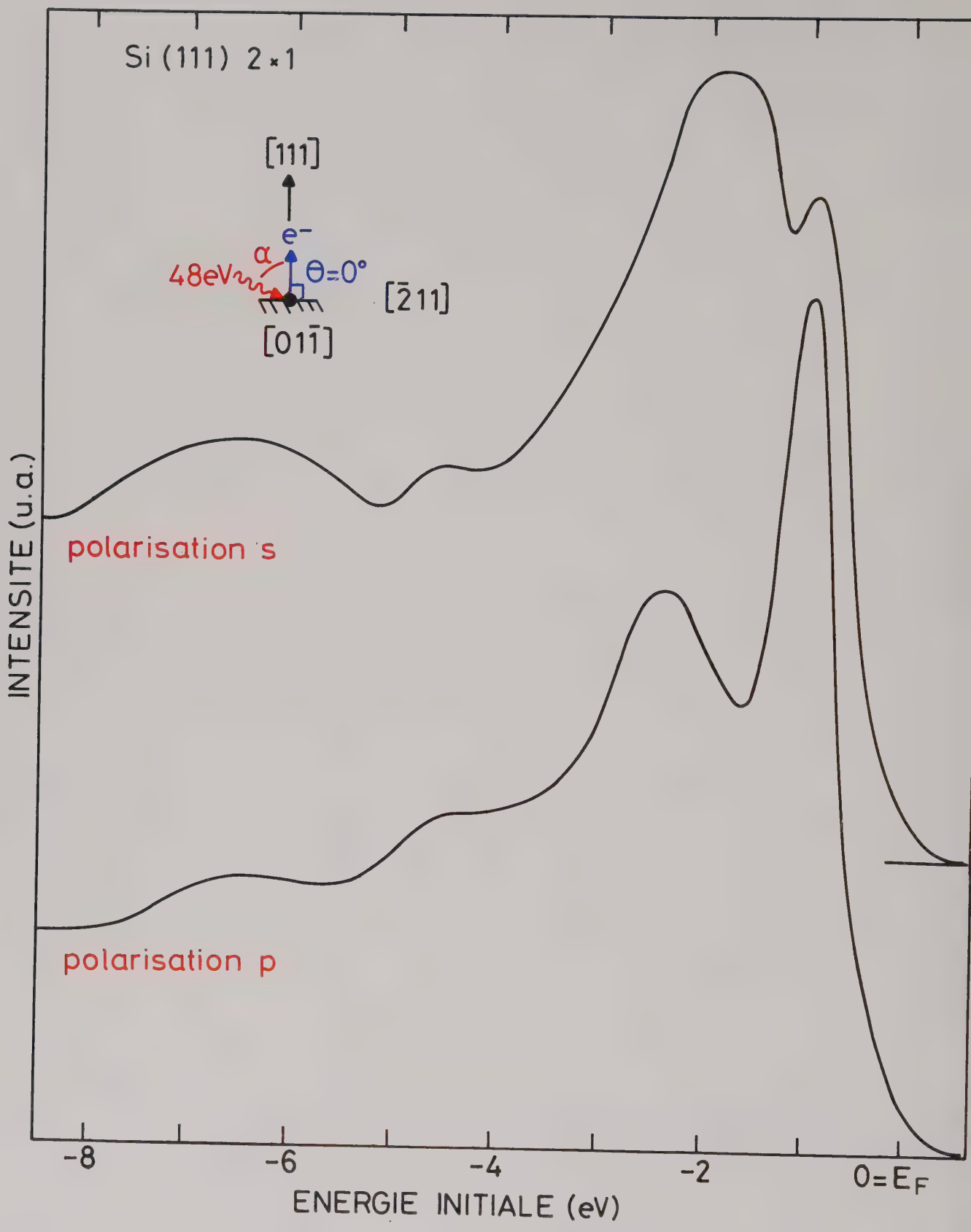


Figure 47 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) et s ($\alpha = 27°$) pour la surface Si (111) clivée propre
Diagramme DEL : figure 45

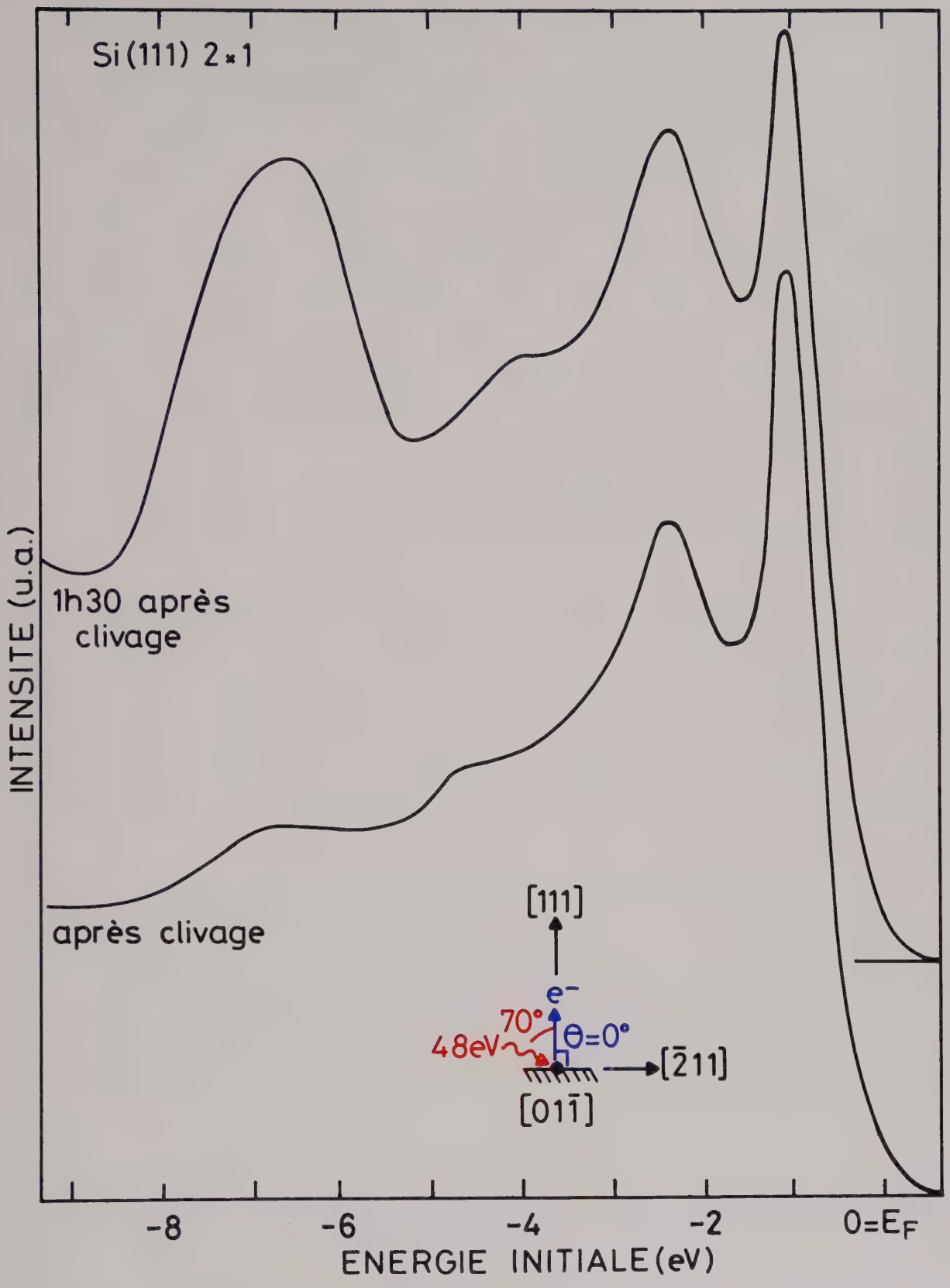


Figure 48 . Evolution en fonction du temps des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) pour la surface Si (111) clivée propre.
Diagramme DEL : figure 45

Commentons maintenant un comportement étonnant de ***l'intensité de cet état de surface quand l'énergie des photons incidents varie*** : en effet, contrairement à sa position énergétique, son intensité dépend de l'énergie de la lumière excitatrice. Cette intensité est maximale vers $h\nu = 50$ eV, tandis qu'elle est fortement réduite vers les plus hautes ou les plus basses énergies. Un tel comportement a été observé pour les états de surface du Cu (111) [31] et interprété en termes d'oscillations périodiques de leur section efficace de photoionisation par LOUIE et al [198] : l'intensité des structures de surface de symétrie Λ_1 présente en effet, un maximum lorsque l'état final coïncide avec le point L et décroît rapidement de part et d'autre de ce point. Ces auteurs décrivent ces bandes dans le cadre du modèle simple d'une chaîne linéaire semi-infinie traitée dans l'approximation des liaisons fortes (cf. appendice). Ils trouvent que l'intensité de photoémission à partir de l'état de surface ramenée à celle des états de volume est périodique en $k_\perp$, donc en $h\nu$, les maxima étant atteints au voisinage des maxima des bandes de volume. Cela montre que les états de surface sont construits essentiellement à partir des fonctions d'onde des bandes de volume proches. En d'autres termes, l'intensité d'un état de surface est maximale pour une énergie $h\nu$ correspondant à une valeur de $k_\perp$ où un maximum de la structure de bande de volume est la plus proche de l'état de surface considéré : dans le cas de Cu (111), cela se produit aux environs du point L. Compte tenu de la simplicité du modèle et du bon accord théorie-expérience obtenu pour le cuivre, ces auteurs pensent que ces oscillations de la section efficace de photoionisation est un phénomène général observable dans d'autres matériaux.

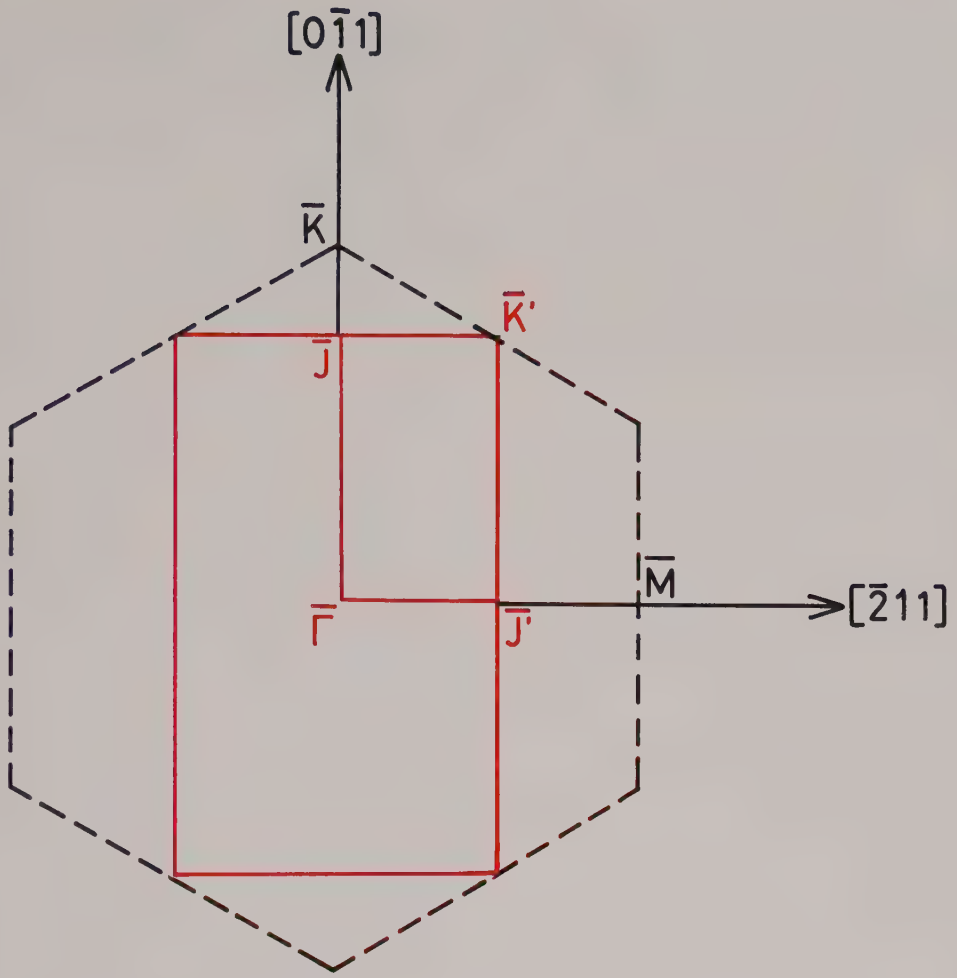
Nos résultats sembleraient constituer une confirmation de la théorie de LOUIE et al. En effet, dans nos expériences, $h\nu = 50$ eV, correspond dans un schéma de zone étendue, à une composante $k_\perp$ près du point Γ, où existe un maximum de la bande de valence [32] très proche de l'état de surface (symétrie Λ_1) dû aux liaisons pendantes. A la lumière de ces résultats, nous mettons clairement en évidence l'importance du choix de l'énergie des photons incidents dans l'étude des états de surface. Ainsi, nous pouvons constater que la valeur $h\nu = 21{,}22$ eV de la raie HeI d'une lampe à hélium, utilisée encore aujourd'hui dans beaucoup d'études de photoémission, ne paraît pas l'énergie la mieux adaptée pour étudier le principal état de surface dans le cas de Si (111) 2 x 1.

Si nous examinons maintenant la région du spectre située au-delà de - 1,0 eV sur la figure 46, nous observons à $h\nu = 48$ eV trois autres structures situées à - 2,4 eV, - 3,65 eV et - 4,65 eV. Les modifications de leur position énergétique en fonction de l'énergie des photons incidents et de leur intensité en fonction du "vieillissement" de la surface ne permettent pas de les attribuer à des états de surface, exception faite peut-être pour l'émission située à - 4,5 eV. Toutefois, sa faible intensité rend difficile une attribution définitive. Enfin, une structure est détectée vers - 6,75 eV à laquelle se superpose une émission non négligeable quand la surface est exposée à la pression résiduelle pendant plusieurs heures (figure 48).

A la suite de ces observations, nous avons décidé d'étudier la structure de bande $E_i\ (k_{//}^{int})$ du seul état de surface clairement identifié et situé à - 1,0 eV sous le niveau de Fermi.

b - Analyse angulaire

Ce paragraphe est entièrement consacré à l'analyse angulaire des photoélectrons, afin d'examiner la dispersion $E_i\ (k_{//}^{int})$ de l'état de surface situé à - 1,0 eV. Nous rapportons successivement les résultats obtenus suivant les deux directions principales $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ et $\bar{\Gamma}\bar{J}$ de la zone de Brillouin de la surface reconstruite 2 x 1 (figure 49).



ZONES DE BRILLOUIN

1×1 (----)

$$\begin{cases} \bar{\Gamma}\bar{M} = \frac{2\pi}{a}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \bar{\Gamma}\bar{K} = \frac{2\pi}{a}\frac{2}{3}\sqrt{2} \end{cases}$$

2×1 (——)

$$\begin{cases} \bar{\Gamma}\bar{J}' = \frac{2\pi}{a}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \bar{\Gamma}\bar{J} = \frac{2\pi}{a}\frac{\sqrt{2}}{2} \end{cases}$$

Figure 49 : Zones de Brillouin des surfaces non reconstruite 1 x 1 et reconstruite 2 x 1.

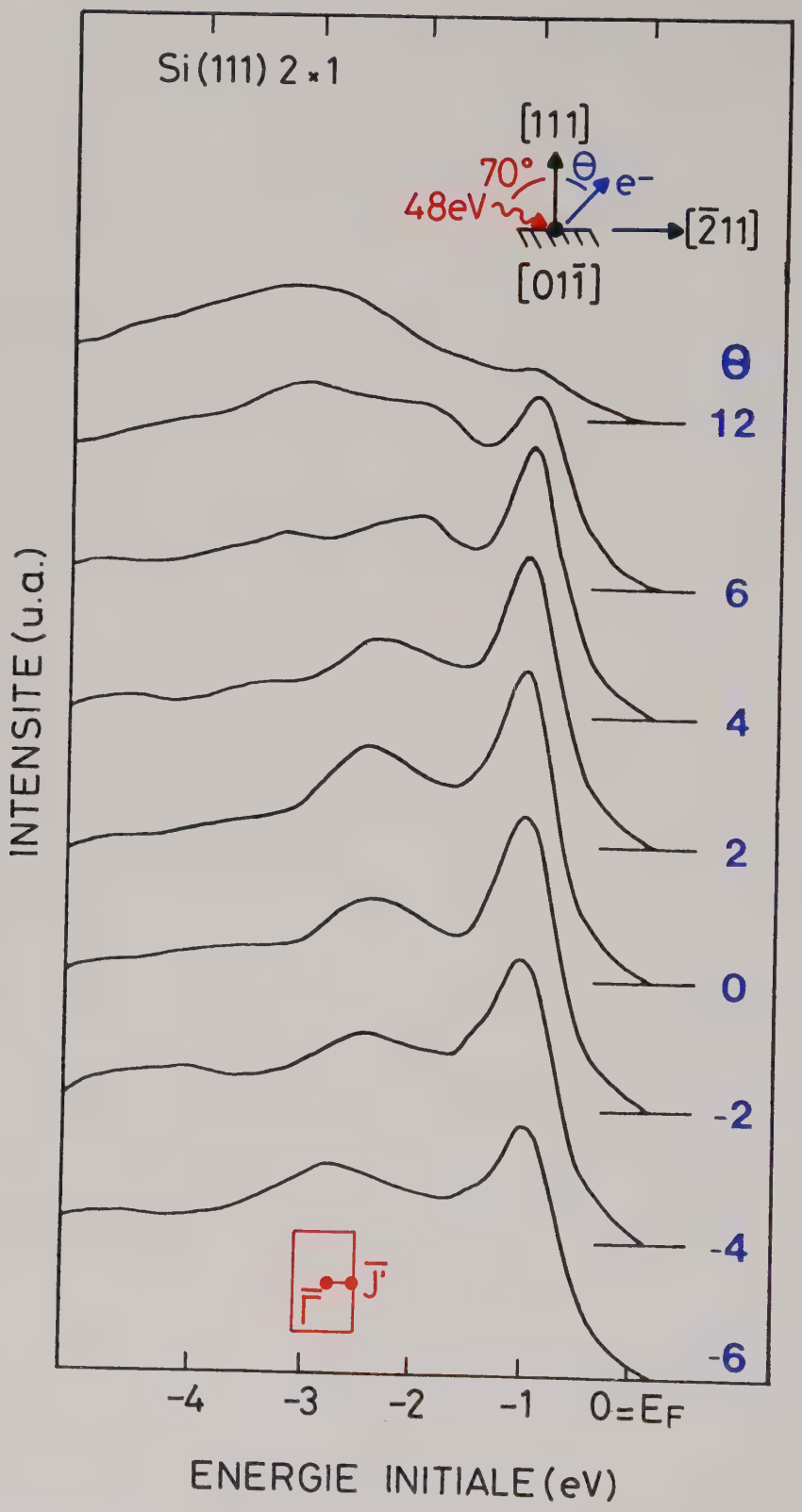


Figure 50 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 70°$) dans le plan (011) pour la surface Si (111) clivée propre.
Diagramme DEL : figure 45.

α - Dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$

Notre analyse porte sur une dizaine de clivages réalisés sur différents barreaux de silicium et étudiés dans des conditions expérimentales variées (énergie de photons, incidence de la lumière, dopage des échantillons . . .). Nous mettons en évidence deux comportements extrêmes de l'intensité et de la dispersion de l'état de surface, que nous décrivons successivement.

Dans une première étape, afin de suivre dans les meilleures conditions la dispersion de cet état de surface, nous avons tiré profit des remarques faites au paragraphe précédent : nous avons donc utilisé des photons de 48 eV sous une incidence de 70° (polarisation p). En effet, ces conditions expérimentales correspondent à une intensité maximale de son émission à $\theta = 0°$.

Pour étudier la dispersion E_i ($k_{//}^{int}$) de l'état de surface suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$, nous avons choisi d'examiner la variation de sa position énergétique en fonction de l'angle polaire θ dans le plan (011). Cela signifie que la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde, $k_{//}$, est dirigée suivant la direction de clivage $[\bar{2}11]$. Rappelons que :

$$\bar{\Gamma}\bar{J}' = \frac{2\pi}{a}\ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}472\ \text{Å}^{-1} \text{ avec } a = 5{,}4307\ \text{Å}$$

La valeur de la composante $k_{//}$ du vecteur d'onde est calculée à partir de l'énergie de liaison E_i de l'électron dans l'état initial (repérée par rapport à E_F) à partir de l'expression 28 :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}}\ \sin\theta \qquad (E_i < o, W < o)$$

$$k_{ZB} = \frac{2\pi}{a} = 1{,}157\ \text{Å}^{-1}$$

$$E_{ZB} = \frac{\hbar k_{ZB}^2}{2m} = 5{,}095\ \text{eV}$$

Nous précisons ci-dessous quelques valeurs qui nous seront utiles dans la suite de notre exposé :

$$W^{(30)} = \begin{cases} 4{,}79\ \text{eV, si } n = 2 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}, \text{ soit } E_F - E_{BV} = 0{,}56\ \text{eV} \\ 4{,}87\ \text{eV, si } n = 1{,}1 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}, \text{ soit } E_F - E_{BV} = 0{,}48\ \text{eV} \end{cases}$$

$$h\nu = \begin{cases} 48\ \text{eV : la première zone de Brillouin } (\bar{\Gamma}\bar{J}') \text{ est décrite pour } \theta = 8° \\ \qquad \text{et la seconde } (\bar{J}'\bar{\Gamma}) \text{ pour } \theta = 16{,}4°. \\ 21\ \text{eV : la première zone de Brillouin } (\bar{\Gamma}\bar{J}') \text{ est décrite pour } \theta = 13{,}5° \\ \qquad \text{et la seconde } (\bar{J}'\bar{\Gamma}) \text{ pour } \theta = 27{,}8°. \end{cases}$$

Sur la figure 50, est représentée, en fonction de θ, l'évolution des courbes de photoémission angulaire, obtenues sur la surface que nous venons de caractériser par DEL dans le paragraphe précédent (figure 45). Ces spectres illustrent donc la situation où la densité de défauts créés en surface au moment du clivage est faible. Compte tenu de notre précision expérimentale, il est clair que la position énergétique de l'état de surface est indépendante de la valeur prise par l'angle polaire θ entre - 6° et +12°, et que le tracé E_i ($k_{//}^{int}$) est constant. Nous pouvons raisonnablement conclure que ***l'état de surface ne disperse pas suivant la direction*** $\bar{\Gamma}\bar{J}'$.

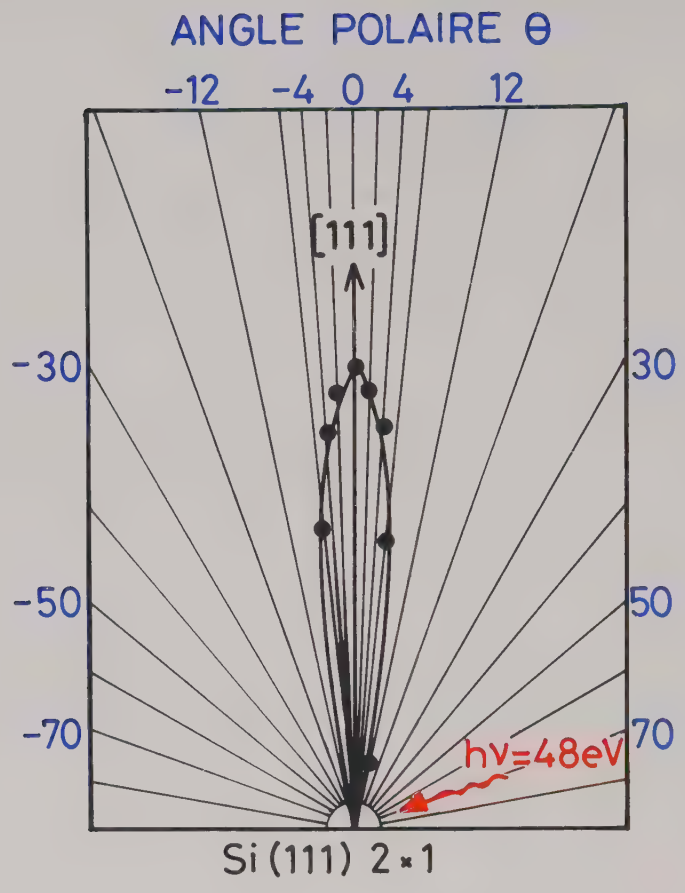


Figure 51 : Intensité de photoémission en fonction de l'angle polaire θ (exprimé en degrés) de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes situé à — 1,0eV sous le niveau de Fermi pour la surface Si (111) clivée propre.

Un autre point intéressant est le comportement de l'intensité de cette structure en fonction de l'angle polaire θ . Nous voyons qu'elle est maximale en émission normale et qu'elle diminue quand θ augmente. Cette dépendance en θ de l'état de surface est illustrée par le tracé de l'intensité de photoémission en fonction de θ représenté sur la figure 51. Si nous supposons que l'état final est une onde plane, ce résultat implique que ***l'état de surface a le caractère sp_z d'une orbitale de liaison pendante.***

En résumé, dans le cas d'un bon clivage, nous mettons en évidence un état de surface dont nous pouvons rappeler les principales caractéristiques :

- il est situé à - 1,0 eV sous le niveau de Fermi.
- il peut être attribué sans ambiguité aux liaisons pendantes des atomes de surface (caractère sp_z).
- il ne disperse pas suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$.

Toutefois, l'état de surface peut présenter des caractéristiques tout à fait différentes. La figure 52 illustre les deux comportements extrêmes de l'état de surface, que nous avons obtenus sur deux clivages d'un même barreau de silicium dans des conditions expérimentales analogues. Nous remarquons que :

- sur la figure 52a, nous retrouvons bien les caractéristiques énoncées ci-dessus, bien que l'énergie et l'angle d'incidence des photons soient maintenant respectivement de 21eV et 45° (polarisation mélangée sp) et le niveau de dopage des échantillons égal à $n = 1{,}1 \times 10^{14}\ cm^{-3}$. Le diagramme DEL est analogue à celui reproduit sur la figure 45, avec notamment l'existence d'un seul domaine dont le petit côté est orienté suivant la direction de clivage.
- sur la figure 52b, dans des conditions d'analyse identiques, il est étonnant de constater en émission normale que cette structure n'apparaît plus que sous la forme d'un très faible épaulement. En émission hors normale, son intensité augmente rapidement : elle est maximale vers $\theta \simeq 14°$. Parallèlement, un résultat tout aussi surprenant est la variation importante de la position énergétique de cette structure : elle est située à - 0,20 eV à $\theta = 18°$.

Pour comprendre les résultats très différents fournis par ces deux expériences, nous avons reproduit sur la figure 53, le diagramme DEL observé sur la plus grande partie de la surface, dont sont issus les spectres de la figure 52b. Les principales remarques sont les suivantes :

- superposition de trois domaines qui correspondent à une disposition des taches d'ordre 1/2 dans les trois directions équivalentes $<112>$. Ce fait expérimental résulte de la symétrie ternaire du silicium et est lié à des réarrangements différents des atomes.
- existence de certaines taches allongées dues à la formation de marches irrégulières au moment du clivage. De plus, les taches d'ordre entier sont toutes plus intenses que les taches d'ordre 1/2.

Ces observations nous indiquent que la surface n'est pas cristallographiquement plane, mais que, bien au contraire, elle comporte une densité importante de défauts. Cette constatation étant faite, nous indiquons alors sur la figure 53c la zone de Brillouin correspondante. Ainsi, nous découvrons que nous n'avons pas seulement étudié la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$, mais également les projec-

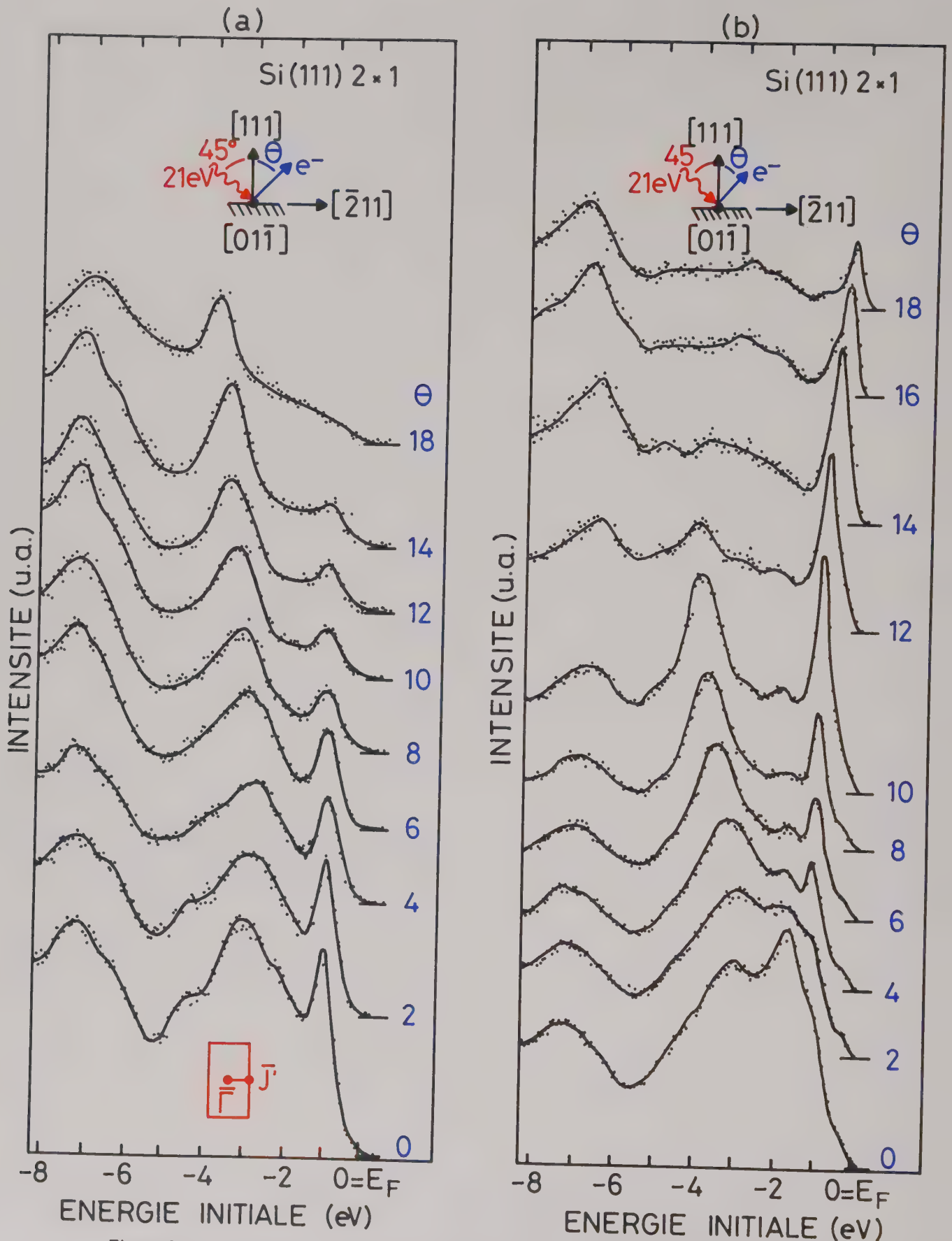


Figure 52 . Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp : $\alpha = 45°$) dans le plan (011) pour la surface Si (111) clivée propre :

a - cas d'un diagramme DEL monodomaine montrant une faible densité de défauts (équivalent à celui de la figure 45).

b - cas d'un diagramme DEL avec 3 domaines montrant une forte densité de défauts (figure 53).

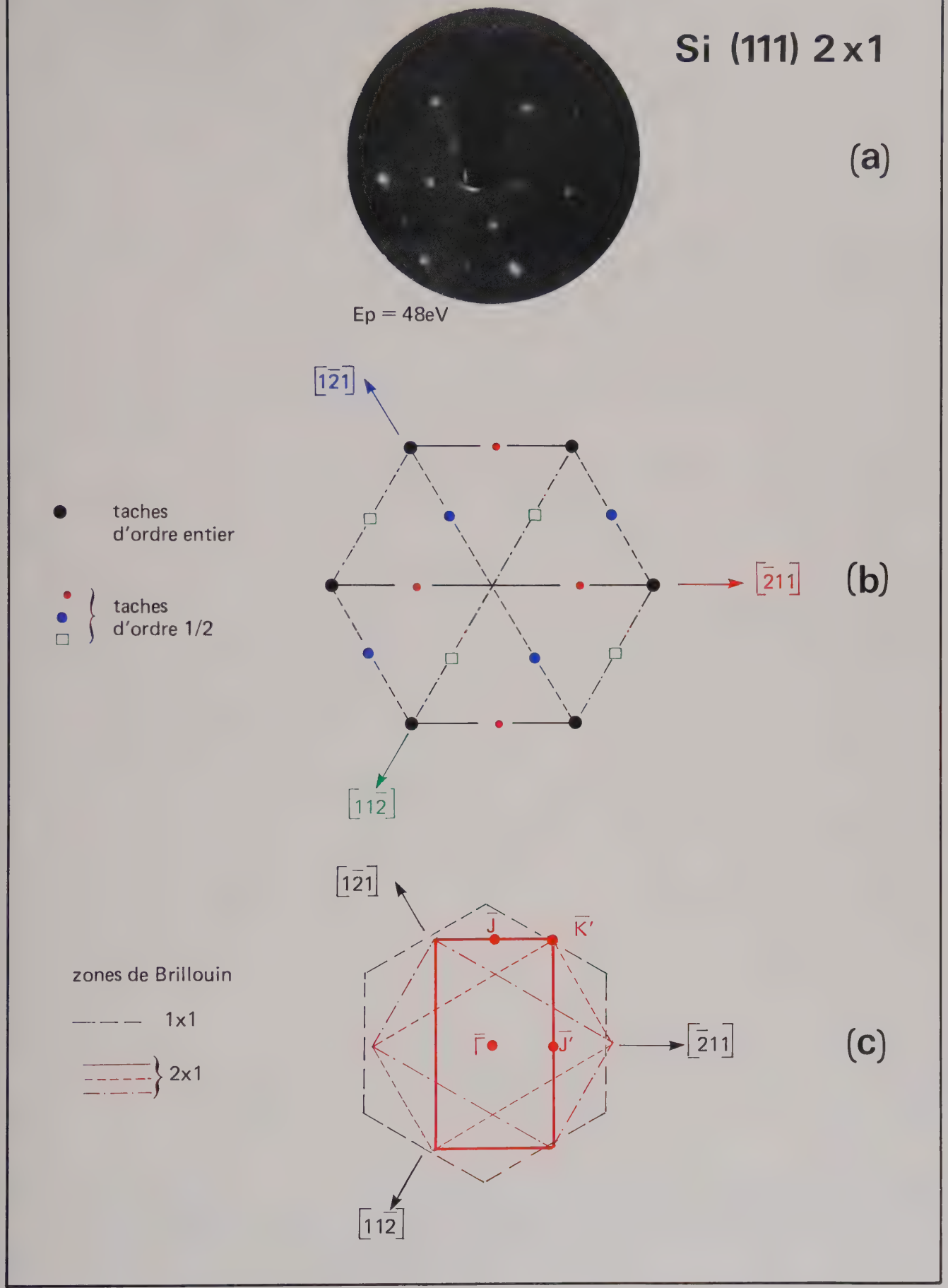


Figure 53 : Diagramme DEL de Si (111) 2x1 obtenu après clivage
(pour les résultats de la figure 52b) :
a - diagramme observé à Ep = 48eV.
b - réseau réciproque correspondant .
c - zones de Brillouin associées.

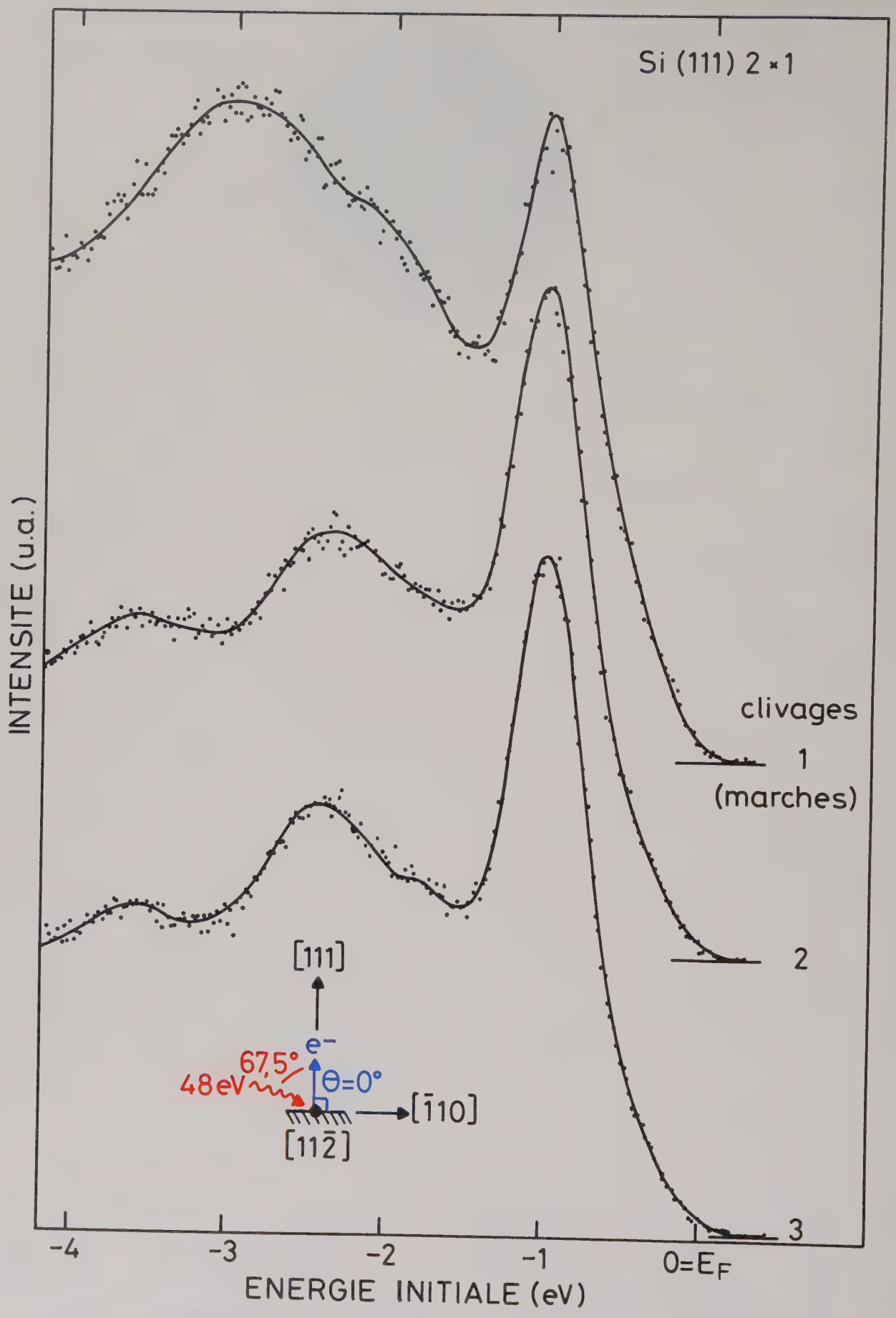


Figure 54 : Influence du clivage sur les courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) dans le cas de diagrammes DEL monodomaines. Pour les clivages 2 et 3, le diagramme DEL est représenté sur la figure 58.

tions sur $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ de la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ des deux autres domaines, donc finalement, une direction de la zone de Brillouin fortement perturbée.

Ainsi, les spectres de la figure 52b sont soumis à la combinaison de deux influences :

- d'une part, celle des domaines qui introduisent une émission supplémentaire à partir de directions différentes de la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$.

- d'autre part, celle des marches qui, nous l'avons observé par ailleurs, ont entre autres effets celui de moduler l'intensité des structures (figure 54). Elles peuvent aussi provoquer une atténuation notable (en émission normale) de l'intensité de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes situé à - 1,0 eV.

Cette double influence perturbe fortement et d'une manière difficile à évaluer les spectres de photoémission angulaire.

Il est donc important de retenir que, pour obtenir des résultats de structure de bande de surface reproductibles et significatifs, il faut des surfaces clivées homogènes présentant un seul domaine et une densité de marches très faible.

A la lumière de tous ces résultats, les premières mesures de ROWE et al [143,144] et leurs interprétations contradictoires peuvent alors se comprendre (paragraphe B.III.4.). Rappelons qu'ils observent un pic très marqué à - 0,8 eV sous E_{BV} dont l'intensité est maximale vers $\theta \simeq 25°$ et qui disperse d'environ 350 mV. En leur temps, ces propriétés laissèrent penser que cette émission ne correspondait pas à un pur état de liaisons pendantes mais à une hybridation entre orbitales des liaisons pendantes et arrières. Mais nous pouvons préciser que, d'une part, leurs conditions d'analyse ne paraissent pas idéales pour examiner les propriétés des états de surface : en effet, ils utilisent une lumière de 10,2 eV en incidence normale (champ électrique parallèle à la surface) et l'analyse des spectres de photoémission ne peut pas se faire avant $\theta \simeq 15°$. D'autre part, ces auteurs ne rapportent aucune caractérisation DEL : la direction explorée dans la zone de Brillouin reste indéterminée et de plus, peut-être perturbée par l'existence possible de domaines ou de marches. Est-ce la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ comme ils le prétendent, ou plutôt la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ comme semblerait l'indiquer l'orientation de la composante $k_{//}$? Dans les études théoriques qui suivirent, ces résultats expérimentaux furent utilisés tantôt suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ [175], tantôt suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ [186]. On doit donc considérer les premières expériences de ROWE et al, uniquement comme la mise en évidence des possibilités offertes par la photoémission angulaire dans l'étude des propriétés électroniques de surface.

Le fait que des inhomogénéités de la surface perturbent fortement les propriétés électroniques de surface permet également d'expliquer la dispersion de 0,4 eV vers le niveau de Fermi rapportée par PARKE et al [147] suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$. L'accord surprenant que ces auteurs prétendent trouver avec les prévisions théoriques, est simplement le fait d'une erreur dans le report des bandes calculées.

Par ailleurs, il nous paraît bien difficile de considérer les résultats de HANSSON et al [199] qui étudient la dispersion suivant une direction (située entre $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ et $\bar{\Gamma}\bar{K}'$) qui n'est pas une direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface reconstruite.

Enfin, en ce qui concerne la comparaison de nos résultats avec les travaux théoriques, l'accord est loin d'être excellent. En effet, dans les études de PANDEY et PHILLIPS [175,176] et de CIRACI et BATRA [186] l'état de surface situé au voisinage du sommet de la bande de valence disperse vers le niveau de Fermi, tandis que, dans les travaux de SCHLÜTER et al [177-179], il disperse en sens opposé. Pour décrire la géométrie de la surface Si (111) 2 x 1, ces auteurs supposent un modèle en sillons très voisin de celui ("buckled model") proposé

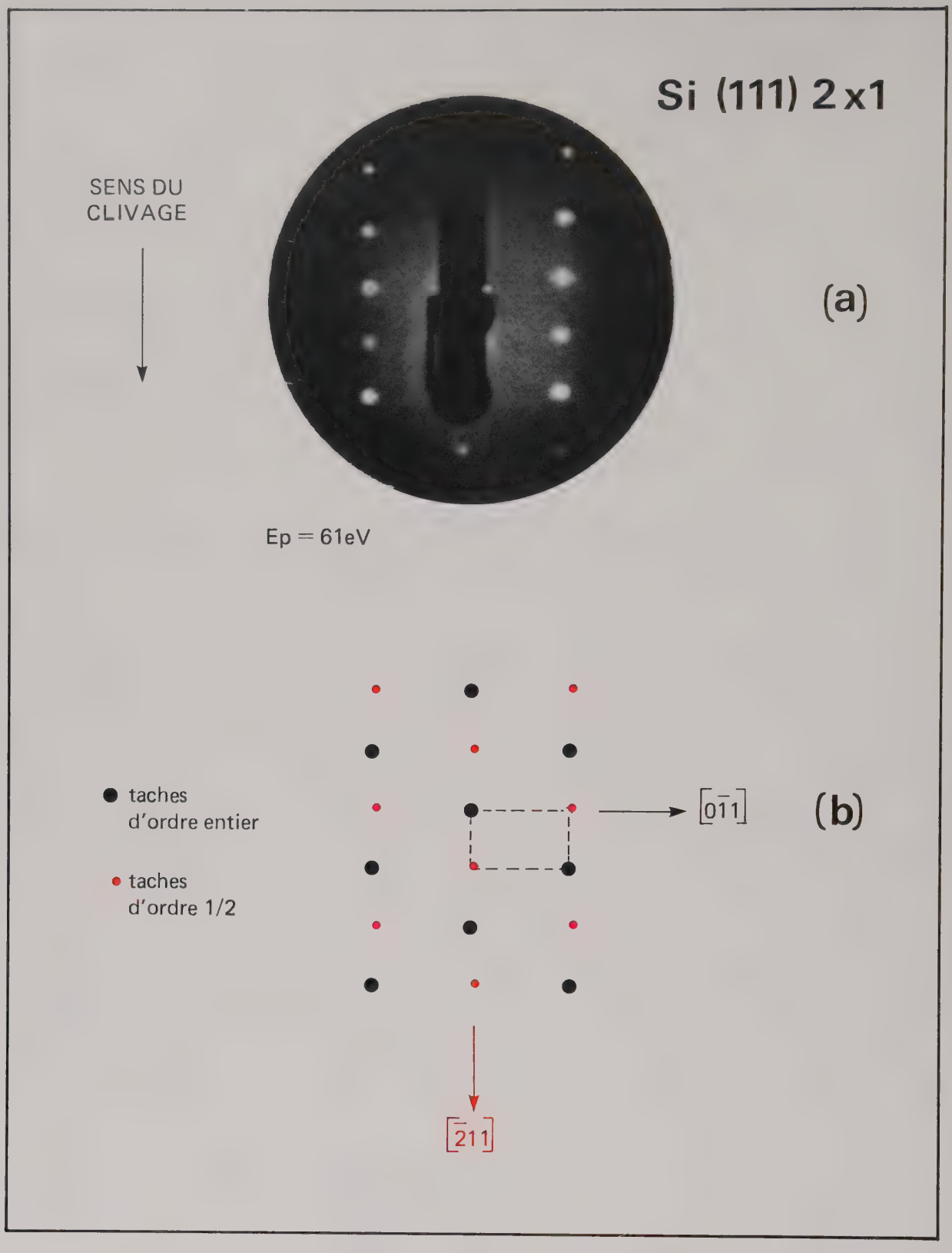


Figure 55 : Diagramme DEL de Si (111) 2x1 obtenu après clivage (pour les résultats de la figure 56) :

a - diagramme observé à Ep = 61eV.

b - réseau réciproque correspondant.

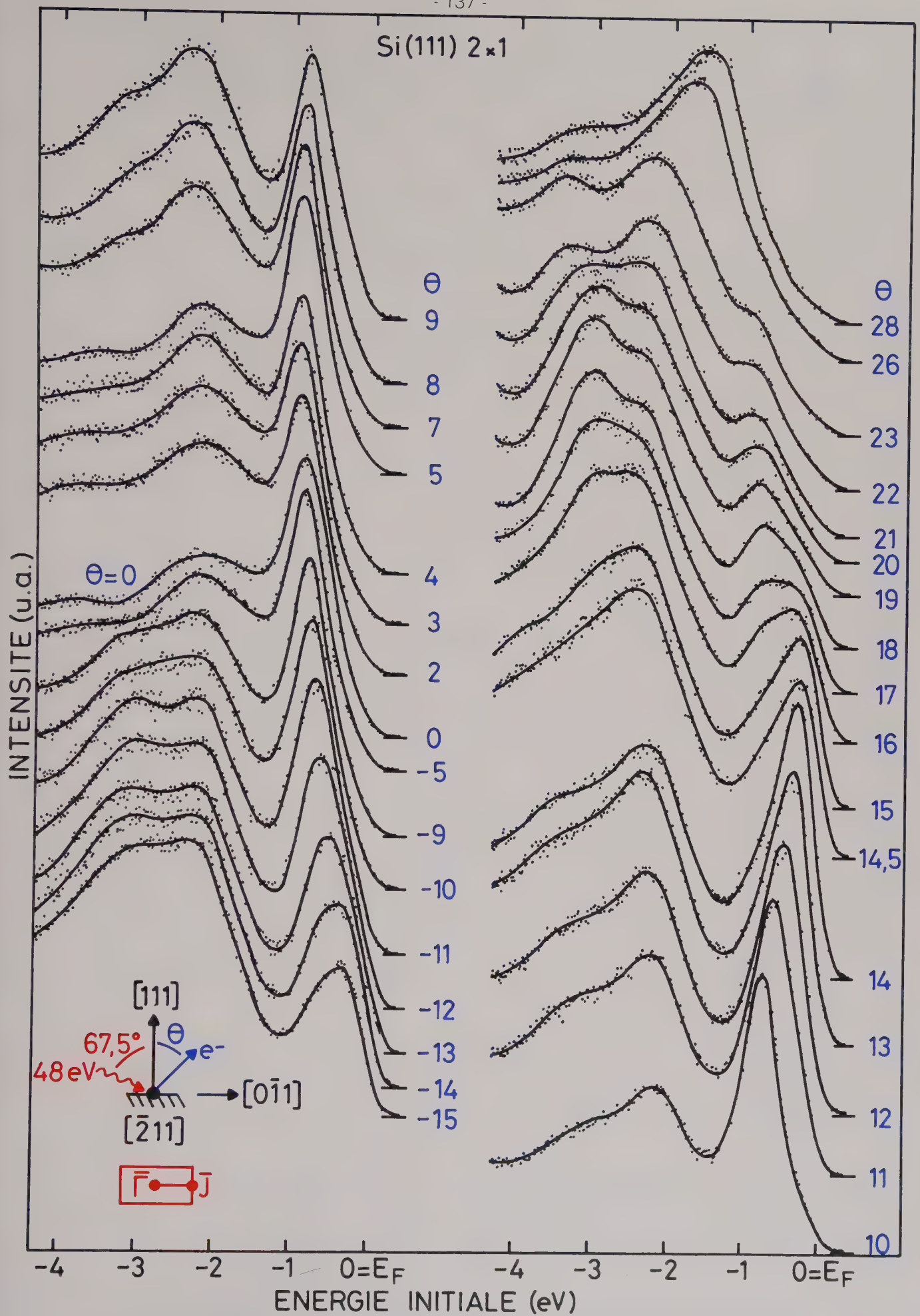


Figure 56 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 67{,}5°$) dans le plan (211) pour la surface Si(111) clivée propre.
Diagramme DEL : figure 55.

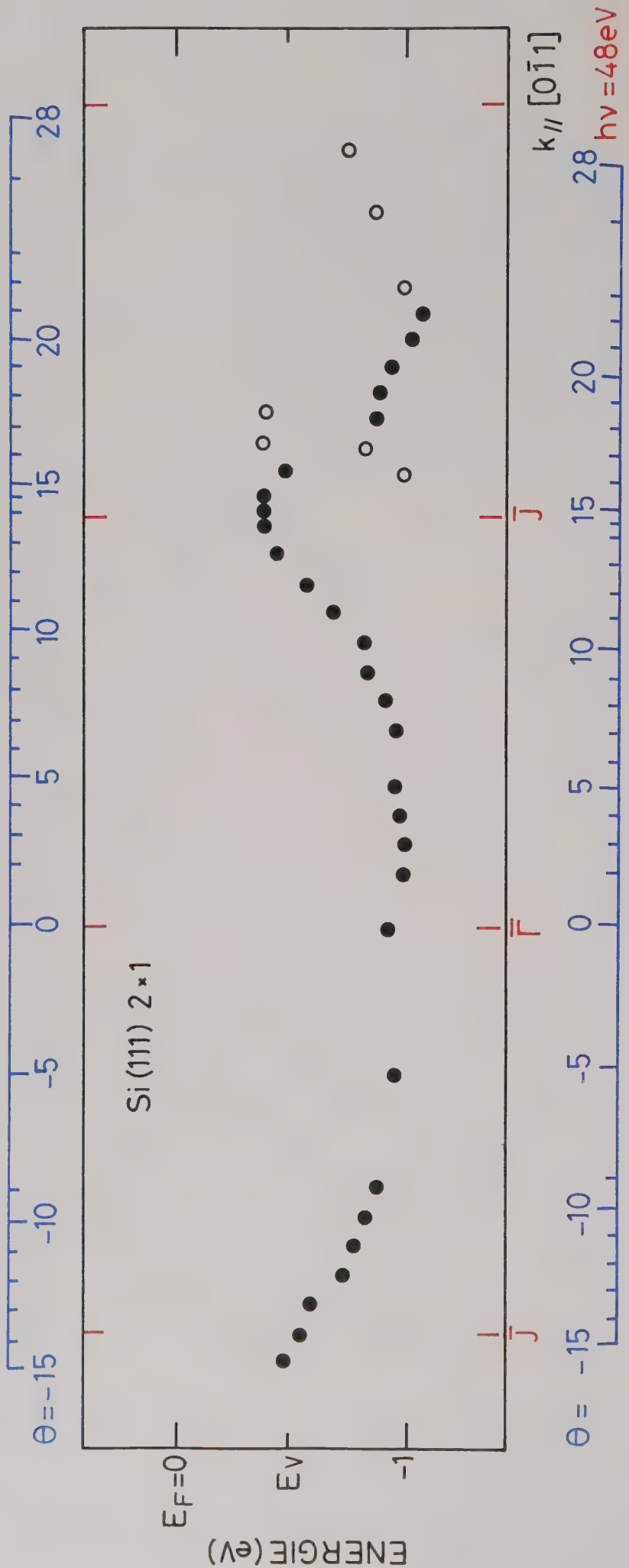


Figure 57 : Dispersion de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes (cf. figure 56).

Diagramme DEL : figure 55.

par HANEMAN [52,53] (paragraphe B.IV). Comme dans ces calculs la dispersion demeure toutefois assez faible, on pourrait penser que seules des modifications limitées des paramètres atomiques sont à considérer. Quoi qu'il en soit, nos résultats ont tendance à favoriser un modèle qui donne une très faible dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$.

- *Ainsi, nos résultats permettent d'établir :*

- *l'importance de l'influence de la qualité du clivage sur la structure de bande de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes situé à - 1,0 eV.*

- *la non dispersion de cet état de surface suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ dans le cas des bons clivages présentant un diagramme DEL monodomaine.*

β - Dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$

Afin de poursuivre notre examen des propriétés de l'état de surface, il faut à présent nous intéresser à la dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$, l'autre direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface reconstruite 2 x 1 (figure 49). Il nous paraît bon de préciser qu'au tout début de notre étude de la structure électronique de surface Si (111), si quelques rares travaux donnent des informations contradictoires sur la dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$, par contre, la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ n'a pas encore été explorée.

Nous avons donc tenu compte de la remarque importante faite à la fin du paragraphe précédent sur l'influence du clivage et nous nous sommes efforcés de travailler systématiquement sur des surfaces clivées qui fournissent une figure de diffraction d'électrons lents monodomaine sans trace apparente de l'existence de marches. Toutefois, dans ces conditions, nous mettons en évidence deux comportements différents de la dispersion de l'état de surface suivant l'orientation du domaine par rapport à la direction du clivage.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de décrire tout d'abord les résultats donnés par un clivage, où le domaine est aligné avec la direction de clivage. Puis, nous exposerons ceux donnés par un clivage où l'orientation du petit côté du domaine est à 60° de la direction de clivage. Enfin, dans ce cas, nous montrerons, quelle peut être l'influence des marches sur la dispersion. Dans toutes ces études, nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales d'analyse (h ν = 48 eV, polarisation fortement p) qui, d'une part, permettent la meilleure observation de l'état de surface situé à - 1,0 eV ($\theta = 0°$) et, d'autre part, facilitent les comparaisons sans introduire de paramètres supplémentaires.

Cette première étude porte donc sur un clivage parfaitement bien réussi, la partie clivée présentant à l'œil l'aspect d'un miroir. Le diagramme DEL observé sur la totalité de la surface est représenté sur la figure 55. Nous remarquons que les taches d'ordre 1/2 sont aussi intenses que les taches d'ordre entier. Nous notons l'existence d'un domaine unique dont le petit côté est orienté suivant la direction de clivage. La direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ explorée est donc perpendiculaire à la direction de clivage.

Sur la figure 56, sont alors représentées les courbes de photoémission angulaire correspondantes. Les mesures sont faites sur une large gamme d'angles polaires négatifs et positifs afin de repérer avec précision l'émission normale. Contrairement aux résultats obtenus suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$, nous observons suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$:

- d'une part, la persistance d'une structure très marquée dans toute la zone de Brillouin et même au point $\bar{J}$.

- d'autre part, une variation importante de sa position énergétique

Pour tracer la dispersion E_i ($k_{//}^{int}$) suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$, avec

$$\bar{\Gamma}\bar{J} = \frac{2\pi}{a}\,\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}818\ \text{Å}^{-1} \quad \text{avec } a = 5{,}4307\ \text{Å}$$

nous avons donc calculé les valeurs prises par la composante $k_{//}$ du vecteur d'onde quand θ varie, à partir de l'énergie de liaison E_i de l'électron dans l'état initial. Pour ce faire, nous avons utilisé l'expression 28 :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}}\ \sin\theta \qquad (E_i < o, W < o)$$

$W = 4{,}87$ eV car $n = 1{,}1 \times 10^{14}$ cm^{-3} donc $E_F - E_{BV} = 0{,}48$ eV

$h\nu =$
- 48 eV : la première zone de Brillouin ($\bar{\Gamma}\bar{J}$) est décrite pour $\theta = 14{,}1°$ et la seconde ($\bar{J}\bar{\Gamma}$) pour $\theta = 29{,}3°$
- 30 eV : la première zone de Brillouin ($\bar{\Gamma}\bar{J}$) est décrite pour $\theta = 18{,}8°$ et la seconde ($\bar{J}\bar{\Gamma}$) pour $\theta = 40°$
- 21 eV : la première zone de Brillouin ($\bar{\Gamma}\bar{J}$) est décrite pour $\theta = 23{,}8°$ et la seconde ($\bar{J}\bar{\Gamma}$) pour $\theta = 53{,}8°$

La dispersion alors obtenue est représentée sur la figure 57 dont l'examen révèle les points importants suivants :

- aucune dispersion jusqu'à environ la moitié de $\bar{\Gamma}\bar{J}$.
- puis une forte dispersion vers le niveau de Fermi. Son amplitude maximale est atteinte en $\bar{J}$ et vaut 600 mV. A $\theta = 14°$, la position de l'état de surface est alors - 0,4 eV.
- l'existence, au voisinage du point $\bar{J}$, d'une deuxième structure situé à - 0,9 eV.

Nous pouvons noter également la parfaite symétrie autour du point $\bar{\Gamma}$.

Le premier résultat important à souligner est que la bande de surface ne présente la symétrie autour du point $\bar{J}$ qu'à la seule condition d'un très bon clivage, caractérisé par le diagramme DEL de la figure 55.

En effet, intéressons-nous aux ***résultats obtenus sur d'autres clivages*** où l'exploration DEL montre maintenant une surface assez inhomogène avec coexistence de régions à un, deux ou trois domaines, certaines comportant des marches. Le diagramme DEL dans la région monodomaine (figure 58) diffère du précédent diagramme (figure 55) par l'orientation du petit côté du domaine maintenant à 60° de la direction de clivage et par des taches d'ordre 1/2 moins intenses que les taches d'ordre entier. Les courbes de photoémission angulaire et la courbe de dispersion correspondante sont représentées respectivement sur les figures 59 et 60a. Il est surprenant de constater à présent que l'état de surface est tout à fait plat entre les points $\bar{\Gamma}$ et $\bar{J}$. La plus forte dispersion est observée maintenant au voisinage du point $\bar{K}$ de la zone de

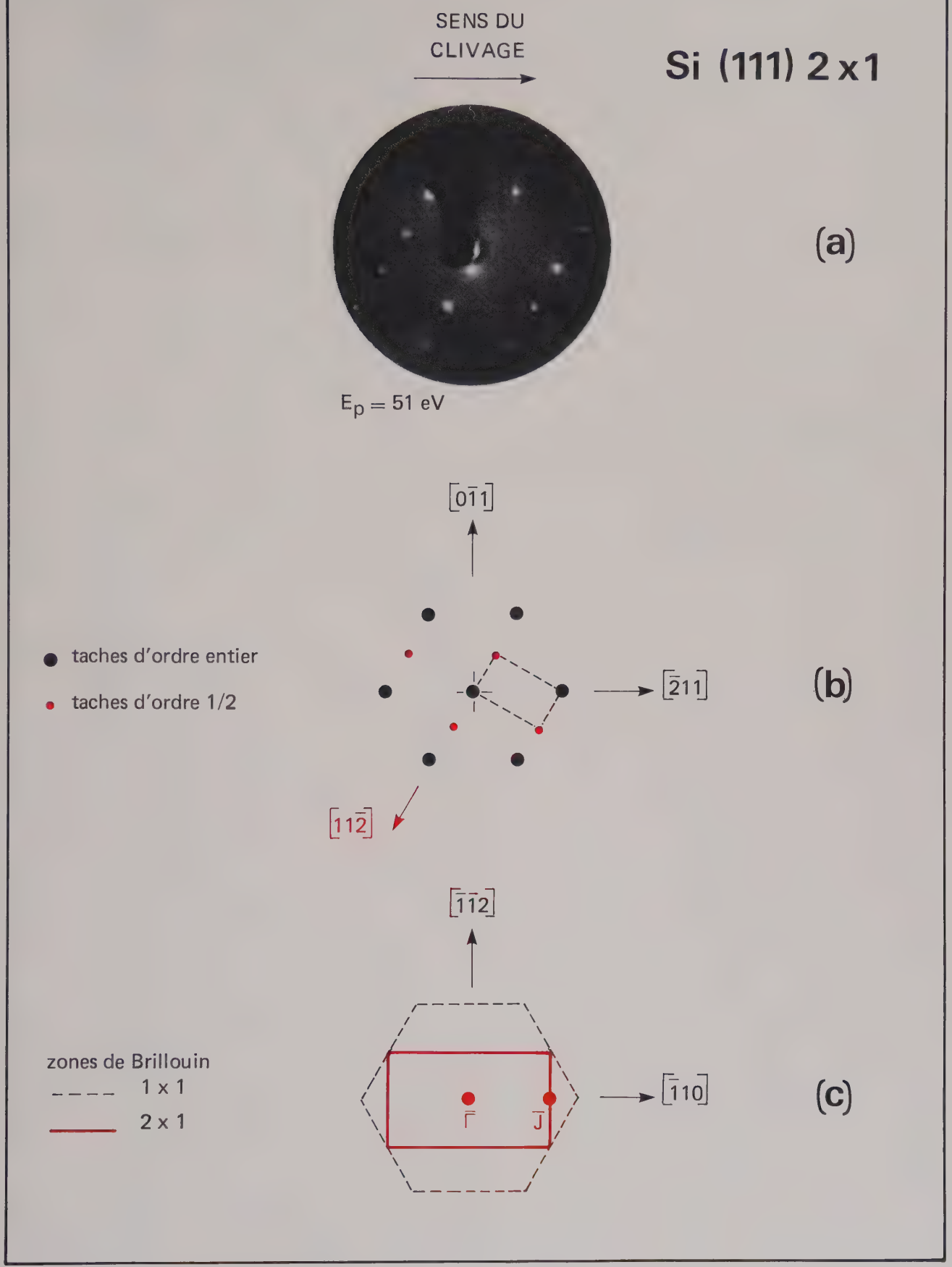


Figure 58 : Diagramme DEL de Si (111) 2 x 1 obtenu après clivage (pour les résultats des figures 59 et 61) :

a - diagramme observé à $E_p = 51$ eV.
b - réseau réciproque correspondant.
c - zones de Brillouin associées.

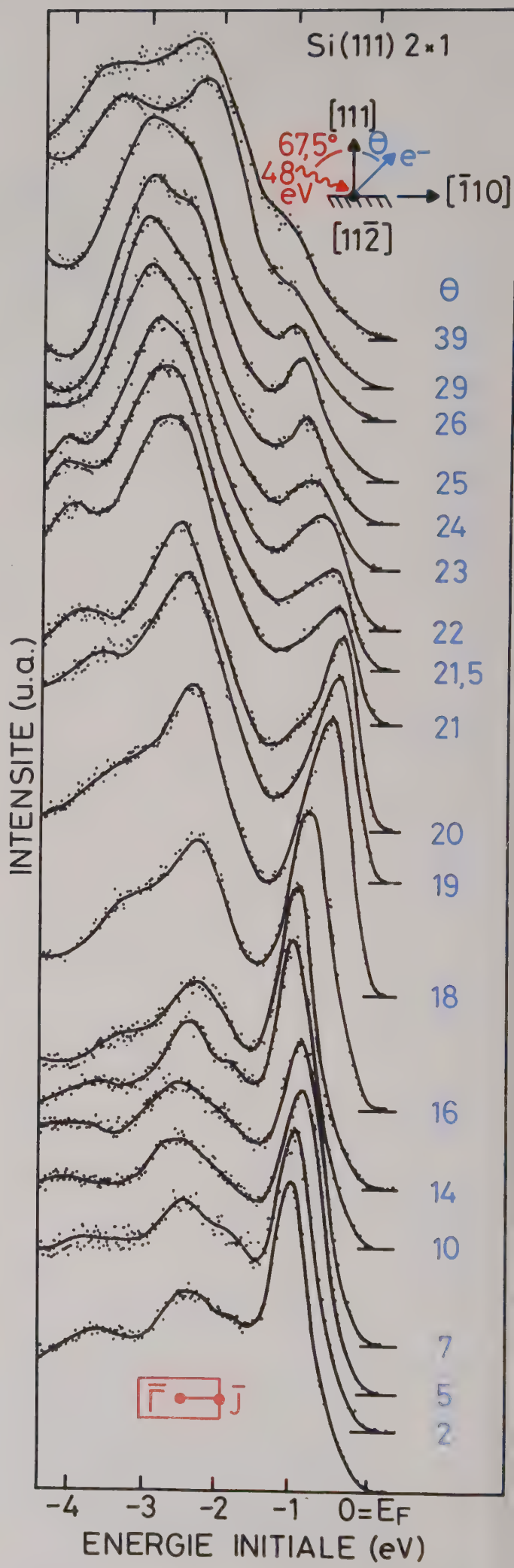
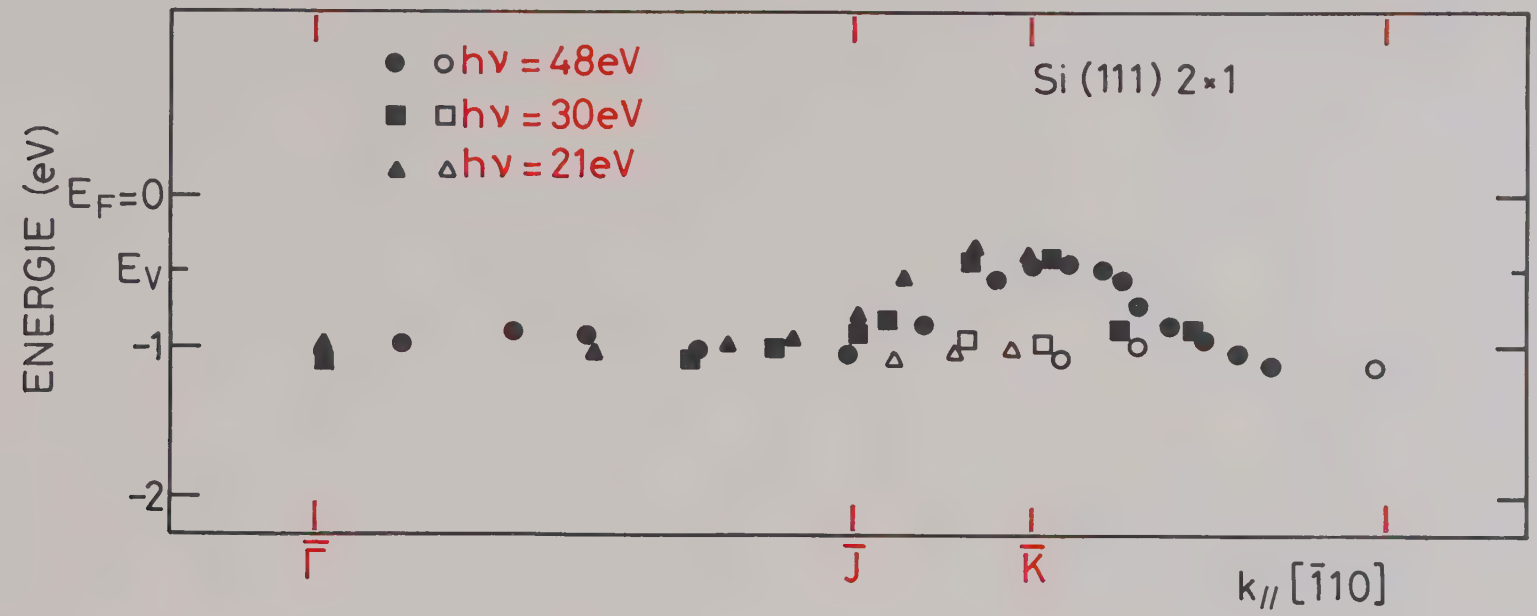


Figure 59 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p . $\alpha = 67{,}5°$) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre
Diagramme DEL : figure 58

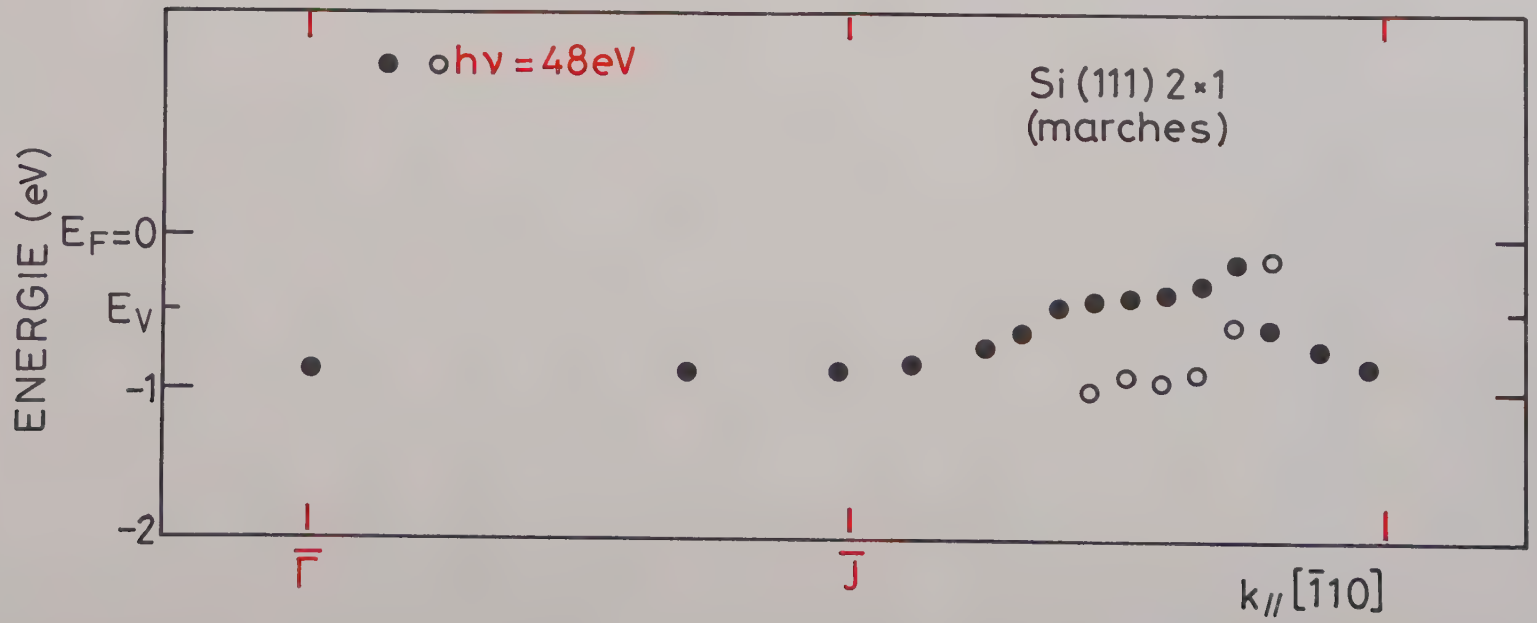
Figure 60 :

Dispersion de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes.

a - à différentes énergies de photons incidents (cf. figures 59 et 61)



b - cas d'une importante densité de marches en surface (cf. figure 62)



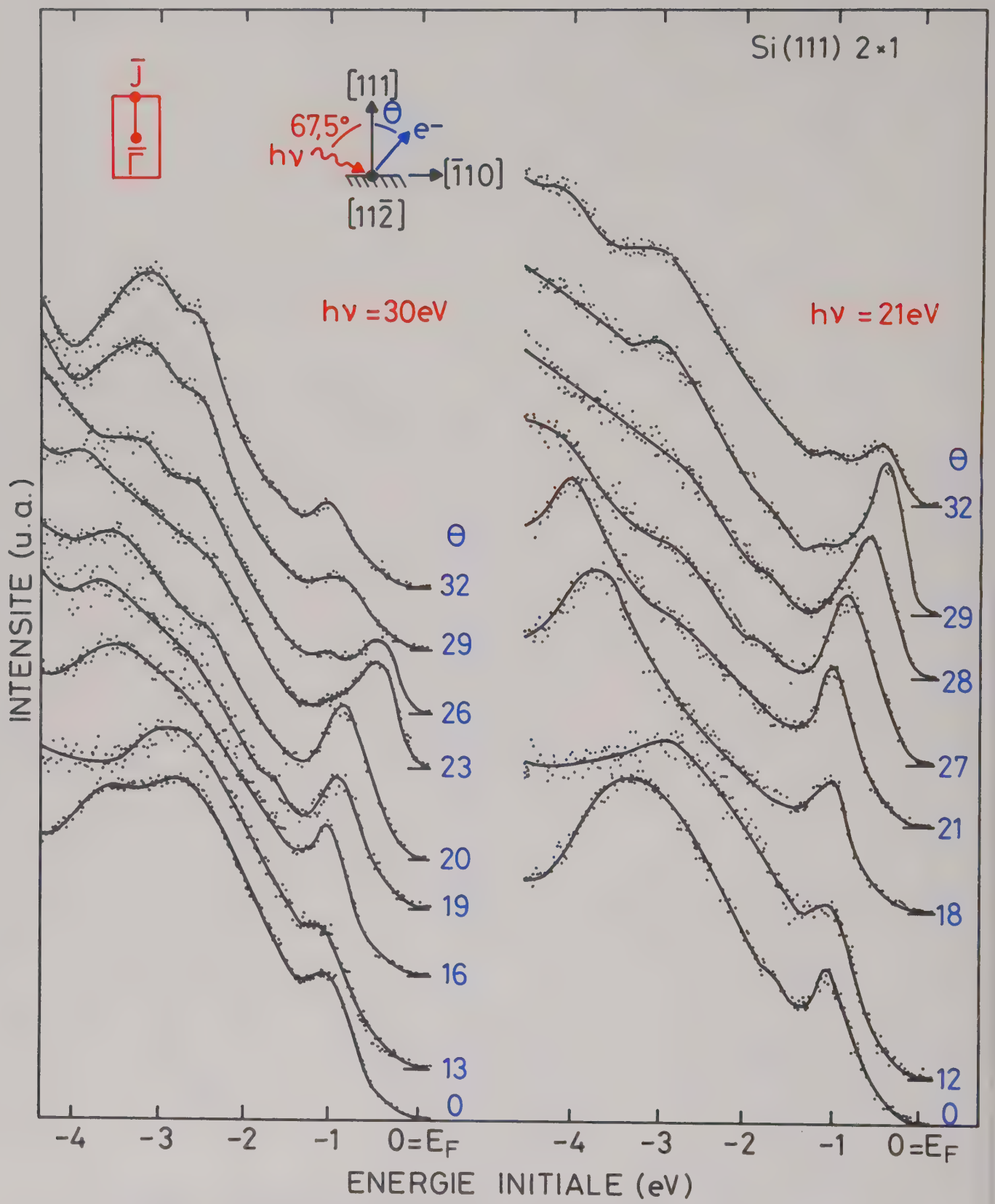
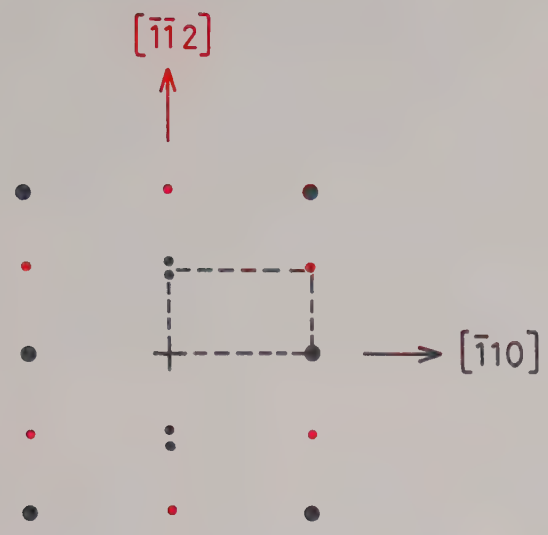


Figure 61 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 67{,}5°$) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre à deux énergies de photons différentes.
Diagramme DEL : figure 58.



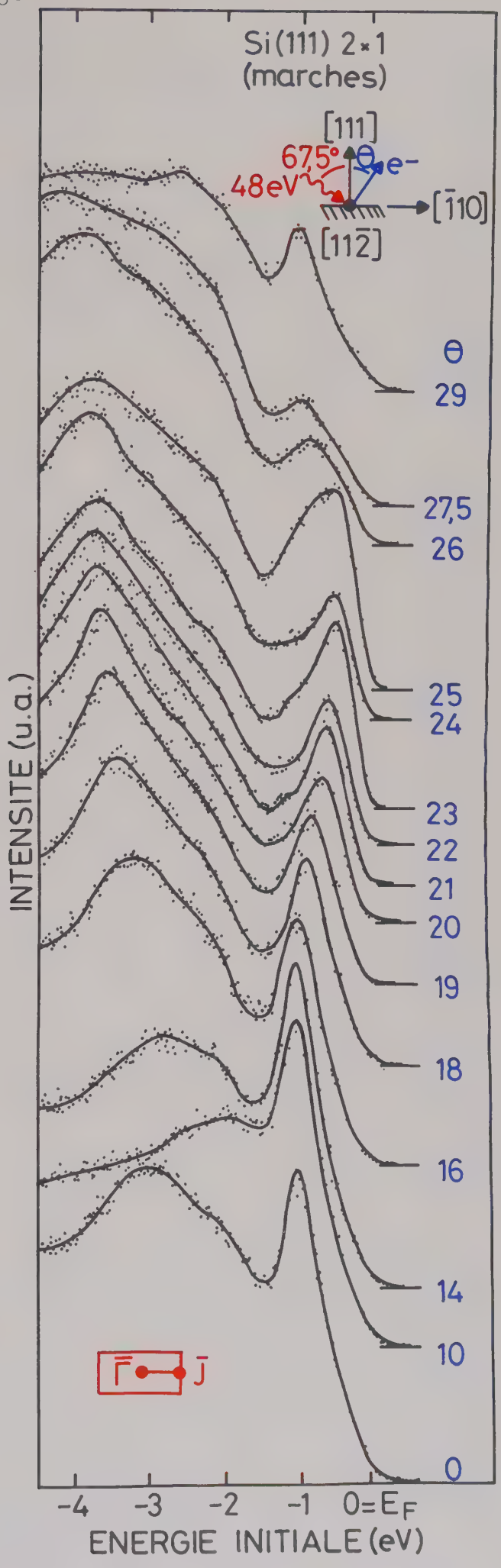


Figure 62 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 67{,}5°$) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre montrant une forte densité de marches.

Brillouin de la surface non reconstruite 1 x 1, qui n'est pas un point de symétrie dans la zone de Brillouin de la surface reconstruite 2 x 1. Néanmoins, une deuxième structure est encore visible aux environs du point de dispersion maximale.

Compte tenu du soin apporté dans le repèrage de la direction de la zone de Brillouin analysée, nous écartons l'hypothèse d'un mauvais positionnement de l'échantillon. Par ailleurs, nous avons observé la même dispersion, d'une part, quand nous avons recommencé l'analyse angulaire à deux autres énergies de photons, 21 eV et 30 eV (figure 61), d'autre part, quand nous avons étudié le clivage suivant sur le même barreau de silicium. Ce deuxième clivage a donné à nouveau un diagramme DEL monodomaine orienté à 60° de la direction de clivage avec des taches d'inégale intensité, c'est-à-dire une direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ explorée qui n'est pas perpendiculaire à la direction de clivage.

Pour expliquer l'absence de symétrie autour du point $\bar{J}$, l'hypothèse la plus vraisemblable demeure encore celle qui fait intervenir l'influence des marches, bien que celles-ci ne soient pas détectées en DEL. Il est vrai que les marches sont bien souvent invoquées pour comprendre beaucoup de résultats sur la surface clivée Si (111) 2 x 1. Cependant, dans le cas de marches clairement visibles à l'œil en DEL, nous avons observé que le point de la zone de Brillouin où la dispersion est maximale se translate encore un peu plus vers le point $\bar{\Gamma}$ comme l'illustrent les figures 62 et 60b. La photoémission angulaire apparaît donc, à ce niveau de la discussion, comme un outil beaucoup plus sensible que la DEL pour tester les inhomogénéités fines de la cristallographie de surface.

Etant donné la sensibilité de la photoémission angulaire, il était intéressant d'examiner ***l'influence de l'adsorption d'oxygène*** sur cet état de surface présentant une dispersion aussi marquée. Aussi avons nous entrepris une étude en fonction de doses croissantes d'oxygène qui porte sur le type de clivage où le domaine en DEL est orienté à 60° de la direction de clivage. Pendant toute la durée de l'expérience, précisons que l'échantillon reste fixe, afin de ne pas introduire de paramètres supplémentaires. Les courbes de photoémission enregistrées à la normale, après chaque introduction de gaz, sont représentées sur la figure 63. Nous voyons qu'une dose totale de près de 900 L est nécessaire pour faire disparaître l'état de surface (une dose de 1 Langmuir correspond à une exposition à 10^{-6} torr pendant une seconde). Par ailleurs, nous n'avons pas distingué de réactivité particulière de l'une ou l'autre des deux structures observées au point J. On peut le voir sur la figure 64 qui représente les spectres enregistrés à $\theta = 20°$ correspondant au maximum de la dispersion pour ce type de clivage. Ainsi, nous vérifions bien les résultats rapportés, pour les clivages à faible densité de marches, par IBACH et al [200-202] obtenus principalement en spectroscopie AUGER et par GUICHAR et al [142] en spectroscopie de rendement de photoémission à savoir : une dose à saturation assez élevée donc un coefficient de collage faible.

Une telle dispersion au point $\bar{J}$ de l'état de surface nous incite à rechercher des ***comparaisons avec les prévisions théoriques.*** Mais il paraît difficile de trouver un accord avec les rares calculs de structure de bande disponibles pour la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$. En effet, d'une part, ceux-ci prédisent l'existence d'un seul état et non de deux. D'autre part, PANDEY et PHILLIPS [175] trouvent que l'état de surface ne disperse que très faiblement. Par contre, CIRACI et BATRA [186] montrent qu'il disperse fortement en s'écartant du niveau de Fermi. Ces calculs, bien évidemment, supposent pour l'arrangement atomique de la surface Si (111) 2 x 1, le modèle en sillons couramment admis et proposé par HANEMAN [52,53] à savoir : des rangées alternées d'atomes élevés et abaissés. Cet arrangement, s'il rend compte des observations en DEL, ne s'accorde donc pas avec nos résultats obtenus par photoémission angulaire.

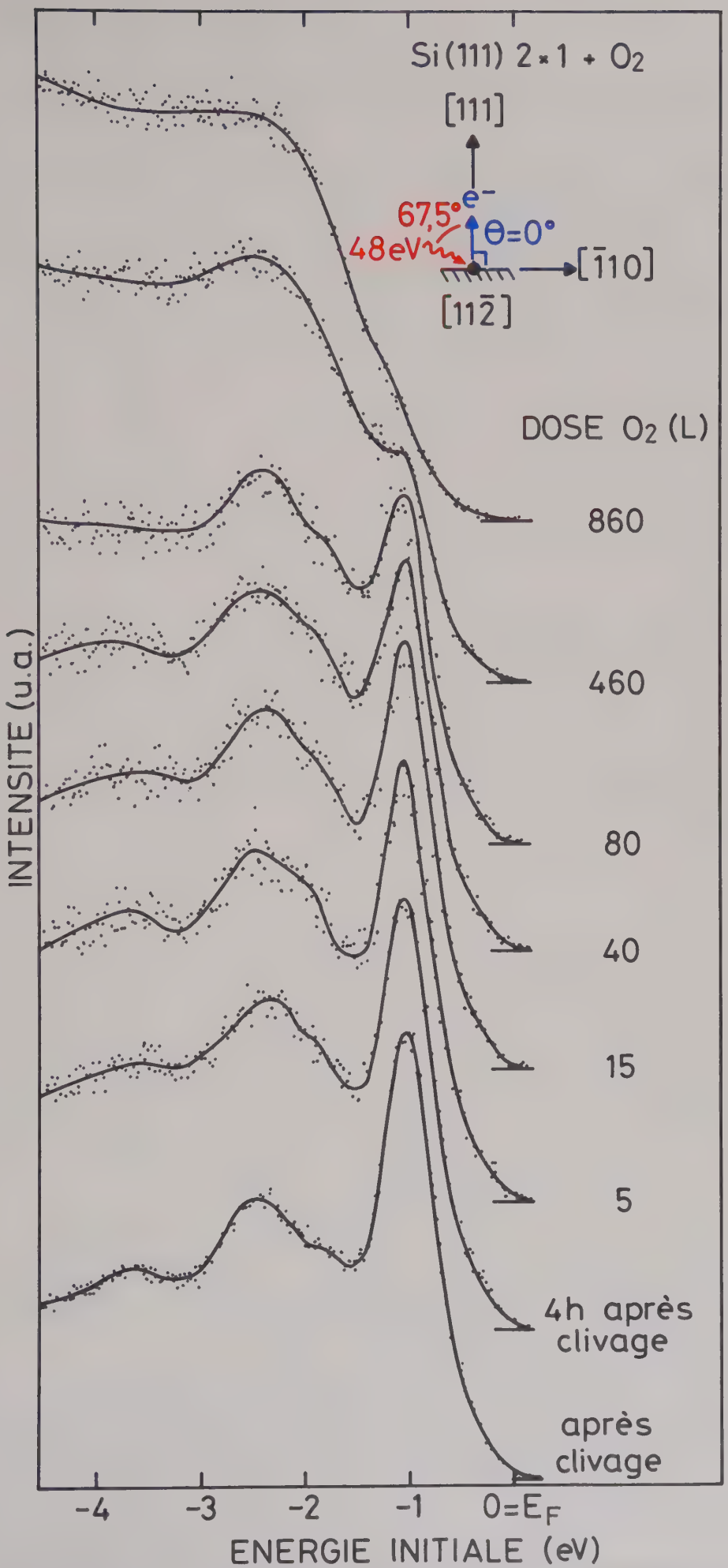


Figure 63 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) pour la surface Si (111) clivée.
Diagramme DEL : figure 58

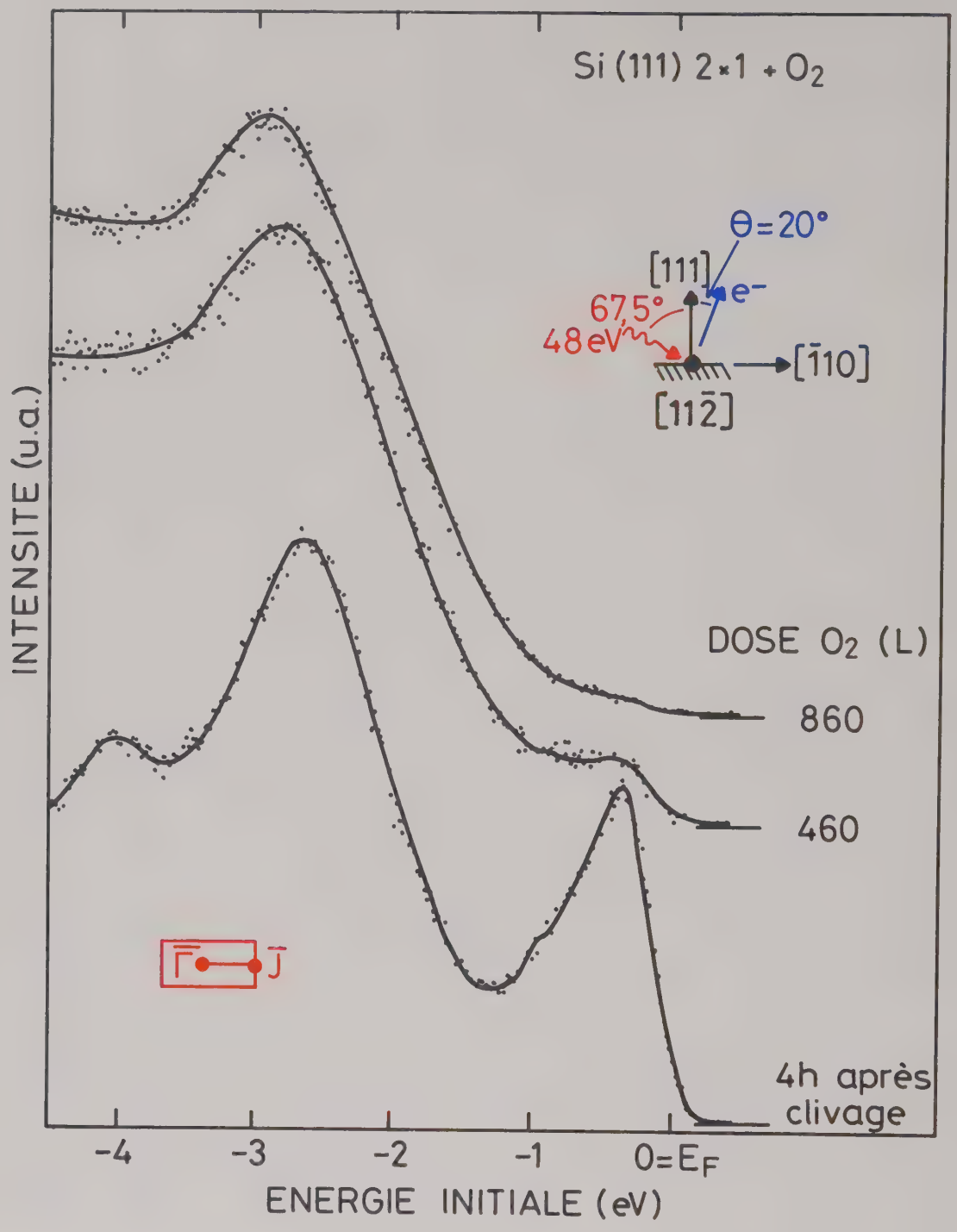


Figure 64 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 20°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) pour la surface Si (111) clivée.
Diagramme DEL : figure 58

Ainsi, nos résultats permettent :

- *de confirmer l'influence du clivage sur la structure de bande de l'état de surface des liaisons pendantes.*

- *d'établir que la dispersion de cet état suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ présente la symétrie autour du point J. Cette propriété est mise en évidence pour les très bons clivages qui, en DEL, révèlent un seul domaine, dont le petit côté est orienté suivant la direction de clivage, avec des taches d'égale intensité et non dédoublées.*

- *d'observer une deuxième structure au voisinage du point $\bar{J}$.*

c - Conclusion partielle

En résumé, l'ensemble de nos expériences permettent d'établir que l'état de surface des liaisons pendantes ne disperse pas suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ mais disperse fortement suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$. Dans ce dernier cas, la bande de surface est symétrique par rapport au point $\bar{J}$ au voisinage duquel une deuxième structure est observée.

Ces résultats nous conduisent alors à nous demander si les paramètres utilisés dans le cadre du modèle de HANEMAN, pour les calculs de structure de bandes de surface, ne donnent pas une description incorrecte de la reconstruction 2 x 1. Nous pouvons également nous demander si, seules de légères modifications de ces paramètres suffiront pour rendre compte de nos résultats et, si le modèle lui-même n'est pas à reconsidérer, compte tenu de l'importance des désaccords entre expérience et théorie. Enfin, ce désaccord peut également s'expliquer par l'emploi de techniques de calcul encore insuffisamment précises pour l'étude des surfaces.

2. – DEVELOPPEMENTS RECENTS

Il est intéressant de constater que nos travaux et d'autres expériences entreprises par HIMPSEL et al [203], parallèlement et indépendemment des nôtres, sont à l'origine du regain d'intérêt actuel manifesté pour l'étude de la surface clivée Si (111) 2 x 1. Ces données expérimentales nouvelles ont poussé en effet un certain nombre de théoriciens à reprendre leurs calculs en considérant des arguments nouveaux (comme des effets de corrélation en surface) puis à affiner leurs méthodes de calcul. Cela les conduit actuellement à proposer de nouveaux arrangements cristallographiques pour décrire la morphologie de la reconstruction 2 x 1.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'exposer successivement les récents résultats expérimentaux et leur prolongement théorique.

a - Aspect expérimental

Nos résultats se comparent favorablement à ceux obtenus par deux autres groupes [203-205], l'accord étant excellent pour la dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$. Les différences assez faibles dans les positions énergétiques nous paraissent liées, d'une part aux difficultés de déterminer avec précision la position du niveau de Fermi, et d'autre part aux valeurs différentes de $E_F - E_{BV}$ utilisées pour déduire la position du sommet de la bande de valence.

En ce qui concerne la dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$, si les observations sont identiques d'un groupe à l'autre, à savoir l'existence de deux structures au point $\bar{J}$, en revanche, les interprétations divergent. Ainsi, HIMPSEL et al [203] sont partisans de l'existence de deux états bien distincts qui ne dispersent que très faiblement. Mais, UHRBERG et al [204,205] reprenant ces expériences, confirment notre hypothèse d'une bande fortement dispersive et d'une bande plate dont l'origine reste encore controversée. Entrons un peu dans les détails.

Selon HIMPSEL et al [203], le premier état s'observe vers - 0,7 eV sous E_{BV} suivant les direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ et $\bar{\Gamma}\bar{J}$ avec une intensité maximale au point $\bar{J}$. Le deuxième état situé à - 0,15 eV n'est détecté qu'aux environs du point $\bar{J}$ où son intensité est maximale. Leur interprétation de deux bandes plates repose sur une réactivité différente à l'hydrogène : une faible dose d'hydrogène ($<$ 1 mc) supprimerait plus vite la structure à - 0,7 eV que celle à - 0,15 eV. De surcroît, ces deux états sembleraient localisés dans deux bandes interdites d'origine différente dans la structure de bande de volume. Enfin, l'imagerie des distributions angulaires des photoélectrons, visualisées sur un spectromètre à deux dimensions, les convainc définitivement que ces deux états sont bien distincts et non dispersifs.

Toutefois, d'après nos résultats, les variations d'intensité dans l'émission de ces deux structures sont telles à l'intérieur d'une région très limitée de la zone de Brillouin que l'existence d'une forte structure dispersive nous paraît beaucoup plus vraisemblable. Par ailleurs, notre opinion est partagée par UHRBERG et al [205] qui ajoutent cependant qu'un effet lié à l'existence de domaines pourrait être responsable de la deuxième structure observée au point $\bar{J}$. Cette hypothèse nous paraît peu probable dans nos expériences, car l'intensité de cette seconde structure est environ 30 à 40 % celle de l'état de surface principal, et le diagramme DEL ne révèle aucune trace de la présence de domaines.

Il reste donc encore à expliquer l'origine de cette seconde structure située à - 0,9 eV au voisinage du point $\bar{J}$.

Une hypothèse à considérer est l'existence de transitions indirectes après intéraction sur des défauts ou des phonons. Nous pouvons rappeler que des transitions indirectes sont observées pour certains métaux comme le cuivre [31], le bismuth et le plomb [206]. Cependant, l'hypothèse de transitions indirectes assistées par les phonons doit être écartée car la température de Debye [33] du silicium ($\theta^{\circ}_{Si} = 645^{\circ}$ K) est beaucoup plus élevée que celle de ces métaux ($\theta^{\circ}_{Cu} = 343^{\circ}$K, $\theta^{\circ}_{Bi} = 119^{\circ}$K et $\theta^{\circ}_{Pb} = 105^{\circ}$K), même si la température de Debye est environ deux fois plus faible en surface qu'en volume [207]. Effectivement, nous avons constaté que les spectres ne sont pas modifiés quand le clivage est réalisé à la température de l'azote. Par contre, l'hypothèse de transitions indirectes assistées par les défauts demeure tout à fait probable.

Précisons, en fait, que HIMPSEL et al [203] sont les premiers à rapporter une étude de la dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$, et donc à mentionner l'existence de deux états au point $\bar{J}$. Ils sont donc conduits à proposer plusieurs hypothèses. Ainsi, ne parvenant pas à trouver un accord avec les travaux théoriques existants, ils sont tout d'abord tentés de remettre en cause le modèle en sillons de HANEMAN [52,53] ("buckled model").

Ajoutons également que cette première idée est lancée au moment où de nouvelles mesures sur les niveaux de coeur Si (2p) sont réalisées avec une meilleure résolution énergétique [208,209]. Des structures qui représentent la contribution des atomes de surface sont mises en évidence. Les valeurs de leurs déplacements en énergie (0,3 à 0,6 eV) par rapport aux positions des structures de volume, impliquent des transferts de charges assez faibles d'environ 0,1 à 0,3 électrons/atome de surface. Or, le modèle en sillons jusqu'ici admis pour la reconstruction 2 x 1 suppose une déhybridation des liaisons pendantes des atomes de surface (paragraphe

B.II.2.). Celle-ci s'accompagne alors d'un transfert de charges important de l'ordre d'un électron/atome de surface entre les atomes abaissés et élevés qui possèdent respectivement une charge positive et négative.

Cependant, une seconde hypothèse est avancée par HIMPSEL et al [203] pour rendre compte de l'existence de deux états de surface, de leur faible dispersion ainsi que du faible transfert de charges. En effet, ils suggèrent l'existence d'effets dus aux corrélations habituellement négligées dans les calculs de structure de bande. Cette suggestion semble avoir généré en fait le regain d'intérêt pour les études théoriques de la structure électronique de Si (111) 2 x 1. Nous nous proposons donc maintenant d'en exposer les grandes étapes jusqu'à la mise au point d'un nouveau modèle cristallographique.

b - Aspect théorique

Ces deux états de surface distincts occupés, situés près de E_{BV} et interprétés en termes de deux bandes plates par HIMPSEL et al [203], remettent donc en question les idées généralement admises sur les propriétés atomiques et électroniques de Si (111) 2 x 1. Dans une première étape, trois équipes de théoriciens avec des méthodes un peu différentes introduisent ***les effets dus aux corrélations*** dans leurs calculs de structure de bandes de la surface Si (111) 2 x 1. Cette idée n'est pas nouvelle puisque, bien avant les expériences de HIMPSEL et al [203], LANNOO et ALLAN [210,211] prédisent des instabilités magnétiques et des ondes de densité de charges pour la surface Si (111).

La méthode utilisée par DEL SOL et CHADI [212,213] est par ailleurs assez proche de celle employée par LANNOO et ALLAN. Ils examinent l'influence des corrélations sur la surface Si (111) 2 x 1, dans le cadre du modèle en sillons de HANEMAN, en utilisant un hamiltonien de type Hubbard appliqué au système bidimensionnel formé par les électrons des liaisons pendantes à savoir :

$$H = \sum_{i\sigma} \epsilon_i n_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} V_{ij}\, a^{+}_{i\sigma}\, a_{j\sigma} + \sum_{i} U\, n_{i\uparrow}\, n_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{(n_i - 1)(n_j - 1)}{r_{ij}\,\epsilon} + E_{réseau}$$

i : site atomique

ϵ_i : énergie locale de l'orbitale pendante qui dépend, comme $E_{réseau}$, des déplacements atomiques en surface

V_{ij} : intégrale de saut ou de transfert ($V_{ij} \neq 0$ si i et j plus proches voisins)

U : intégrale de coulomb intrasite

ϵ : constante diélectrique de surface

Les solutions autocohérentes sont obtenues à l'aide d'une approche Hartree-Fock où l'occupation des orbitales des liaisons pendantes dépend du spin. Les auteurs utilisent les valeurs suivantes : $V_{ij} = V = 0{,}1$ eV ; $U = 1{,}15$ eV ; $\epsilon = 10{,}4$ eV ; $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 0{,}58$ eV ("1" = atome élevé, "2" = atome abaissé), en accord avec les données expérimentales. Ainsi, la solution énergétiquement la plus stable est une solution antiferromagnétique ($U > 4V$), avec un faible transfert de charge (0,09 électrons) de l'atome abaissé vers l'atome élevé, et une amplitude d'ondulation ("buckling amplitude") de 0,3 Å, cohérente avec les résultats de DEL [54]. Quand les périodicités atomique et magnétique sont toutes les deux 2 x 1 (figure 65b), deux bandes occupées,

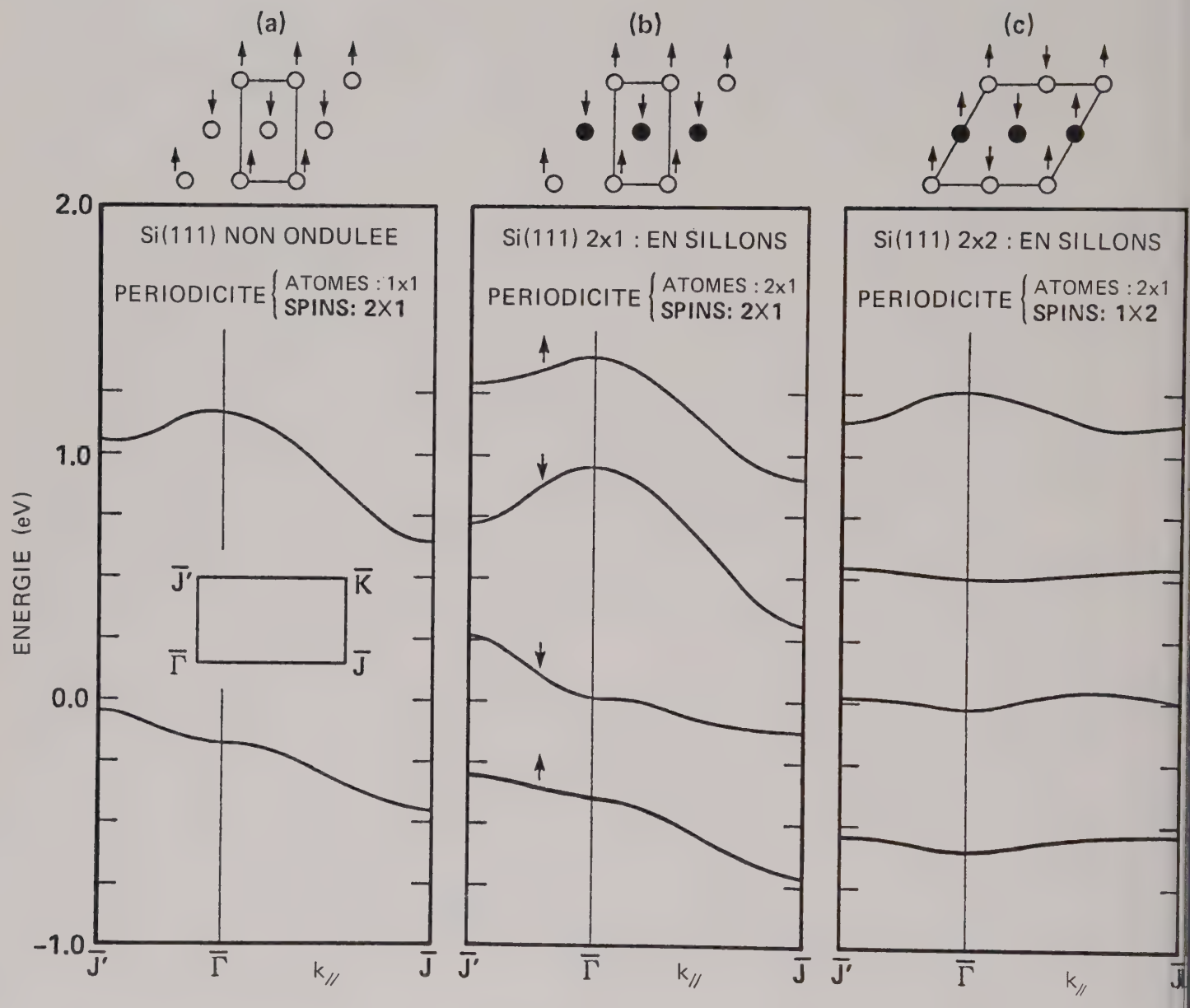


Figure 65 : Structure de bande de surface calculée pour la surface Si (111) 2 x 1 par DEL SOL et CHADI [212.213] en tenant compte des corrélations:

a - pour la surface non ondulée avec une périodicité 2 x 1 pour les spins.

b - dans le cadre du modèle en sillons avec une même périodicité 2 x 1 pour les atomes et les spins.

c - dans le cadre du modèle en sillons avec une périodicité différente pour les atomes (2x1) et les spins (1x2)

Les atomes élevés (abaissés) sont représentés par des cercles vides (pleins).

polarisées en spins, séparées d'environ 0,5 eV avec une largeur de 0,4 eV, sont mises en évidence. Quand les mailles élémentaires des spins et des atomes sont respectivement 1 x 2 et 2 x 1 (figure 65c), DEL SOLE et CHADI obtiennent alors des bandes non dispersives (non polarisées en spins), qui s'accordent mieux avec les résultats expérimentaux. En résumé, ces résultats supposent pour la surface Si (111) des corrélations intraatomiques importantes (U grand) et un arrangement de spins, ainsi qu'une faible interaction entre les liaisons pendantes (V petit), celle-ci étant liée à leur large séparation.

Ces effets de corrélation sur la surface Si (1111) 2 x 1 intéressent également REDONDO et al [214] qui utilisent une approche un peu différente, basée sur des modèles d'agrégats. Ils décrivent la surface avec une liaison pendante une seule fois occupée par atome de surface. Ces orbitales sont faiblement couplées et l'état de base de la surface est un isolant de Mott à deux dimensions. Cette description implique d'importants effets de corrélation. Dans le cadre de cette approche, ces auteurs parviennent à des résultats différents de ceux de DEL SOLE et CHADI. En effet, ils obtiennent bien deux bandes mais avec une forte dispersion pour la bande la plus proche du niveau de Fermi. Cela est en accord qualitativement assez bon avec une interprétation des résultats de photoémission en termes de bande fortement dispersive.

Mais, parallèlement, un troisième groupe, NORTHRUP et al [215] envisage les effets dus aux corrélations dans des calculs précis de l'énergie totale par pseudopotentiels : leurs résultats constituent ***une première étape marquante.*** En effet, en testant plusieurs géométries, ils montent que la distorsion en sillons (''buckled'') longtemps associée à ***la reconstruction 2 x 1 de la surface clivée Si (111), n'est pas stable par rapport à la surface 1 x 1 relaxée non ondulée*** (''non buckled''). Pour ce faire, ils utilisent le formalisme de la densité locale de spins, afin de minimiser l'énergie totale par rapport à la position des atomes et à l'alignement des spins. L'objectif est de déterminer la structure de surface en variant la position des atomes jusqu'à ce que la force (de Hellman-Feynman) résultante sur chaque atome tende vers zéro, correspondant à un minimum de l'énergie totale. Ils montrent tout d'abord que la surface non ondulée paramagnétique (1 x 1 atomique) est stable par rapport à de faibles distorsions du réseau de type 2 x 1. Puis, ils trouvent que cette surface (comme la surface 2 x 1) est instable par rapport à des variations de la densité de spins. Ainsi, une onde de densité de spins 2 x 1 localisée en surface abaisse l'énergie du système. Finalement, la situation la plus stable correspond donc à une surface 1 x 1 antiferromagnétique. Ce résultat est important car il écarte le modèle en sillons comme description satisfaisante de la surface clivée. Pour expliquer cependant l'existence de la surstructure 2 x 1, plusieurs hypothèses sont avancées, notamment une stabilisation par les marches ou l'existence de géométries différentes du modèle de HANEMAN mais cohérentes avec la surstructure 2 x 1 observée en DEL.

Cette intense activité théorique se poursuit et ***une deuxième étape importante est réalisée grâce aux travaux de PANDEY*** [216] : l'hypothèse des corrélations est définitivement écartée avec l'élaboration d'un nouveau modèle d'arrangement atomique pour la surface Si (111) 2 x 1. Dans le cadre d'une analyse en liaisons fortes, puis par pseudopotentiels, il analyse une gamme étendue d'amplitudes d'ondulations mais ne parvient pas à rendre compte des dispersions observées. Par contre, avec son nouveau modèle, le ''π - bonded chain model'', il réussit à bien reproduire à la fois, la dispersion, la largeur et la position de la structure la plus intense vue en photoémission [203] et de ce fait, favorise l'existence d'une bande dispersive.

Ce modèle de chaînes π conserve un profil ondulé à la surface et suppose la formation d'une structure de chaînes en zig-zag avec des liaisons pendantes presque parallèles (figure 66). La caractéristique essentielle de ce modèle est que les liaisons pendantes de la surface interagissent via des interactions entre premiers voisins (au lieu d'interactions entre seconds voisins pour le modèle en sillons). Dans ce modèle de chaînes, l'énergie du système est donc abaissée et la surface est davantage stable.

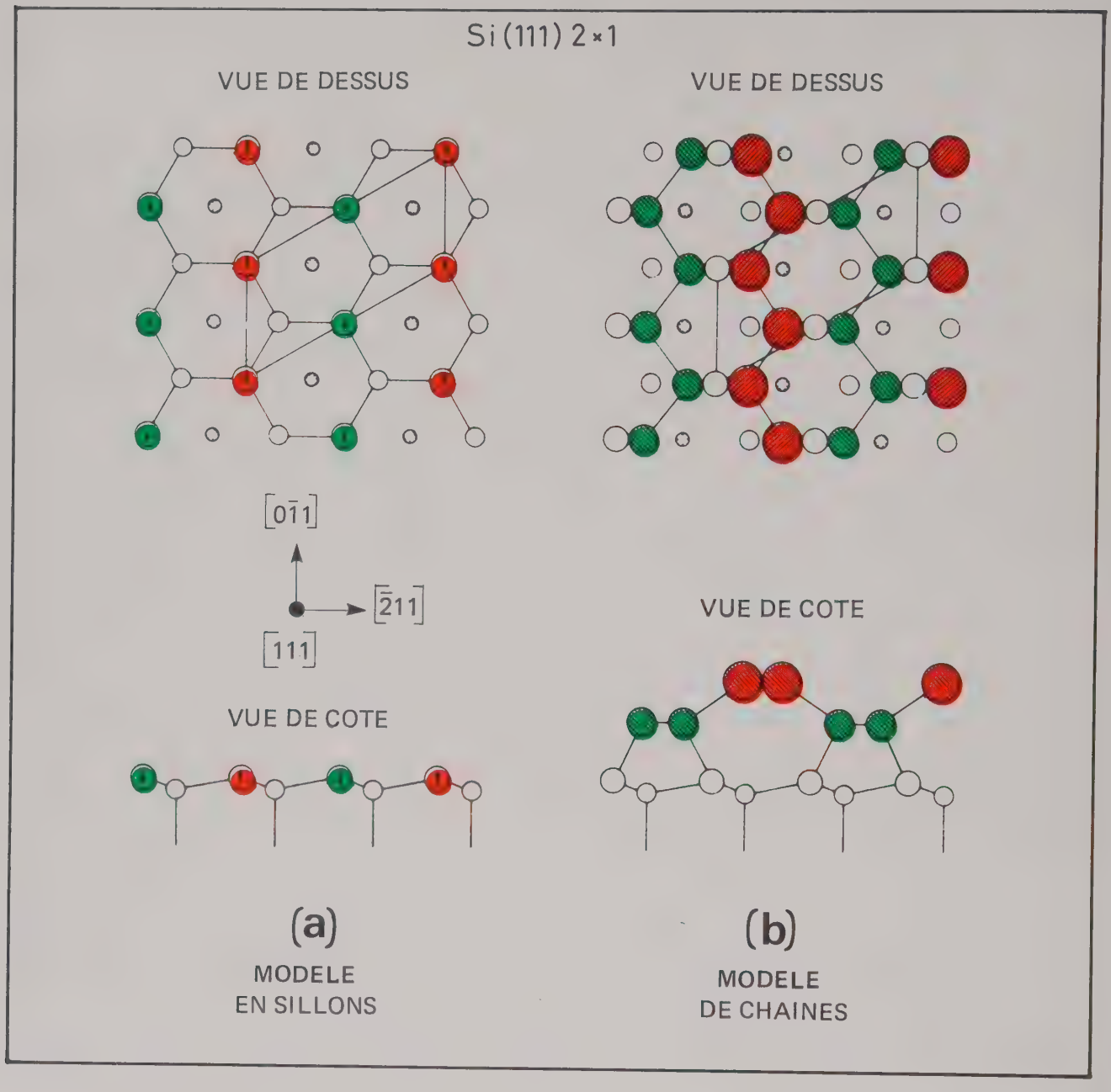


Figure 66 : Modèles pour la surface Si (111) 2x1 :

a - modèle en sillons proposé par HANEMAN [52.53]

b - modèle de chaînes proposé par PANDEY [216]

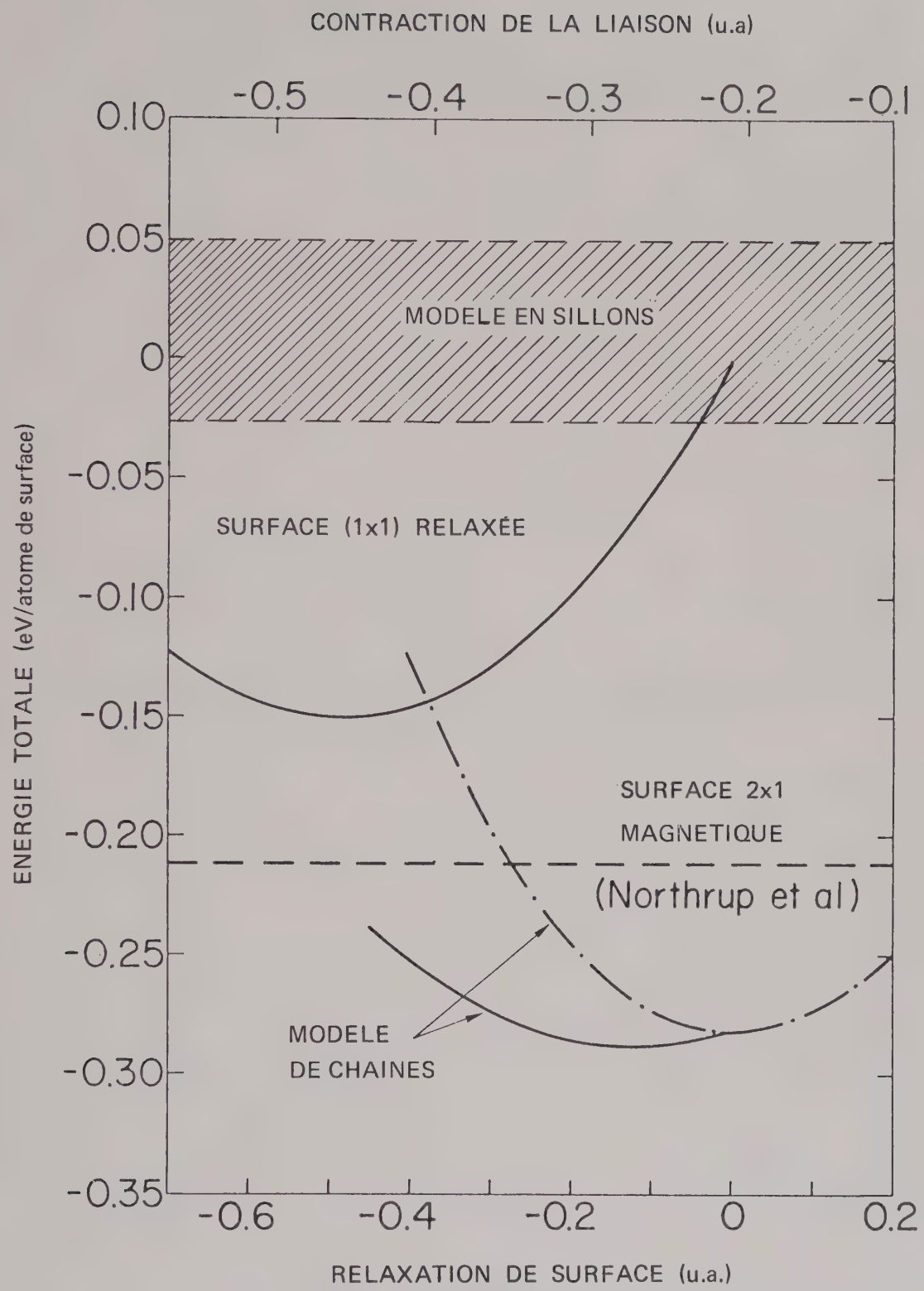


Figure 67 : Variation de l'énergie totale pour différents types de reconstruction d'après PANDEY[217]

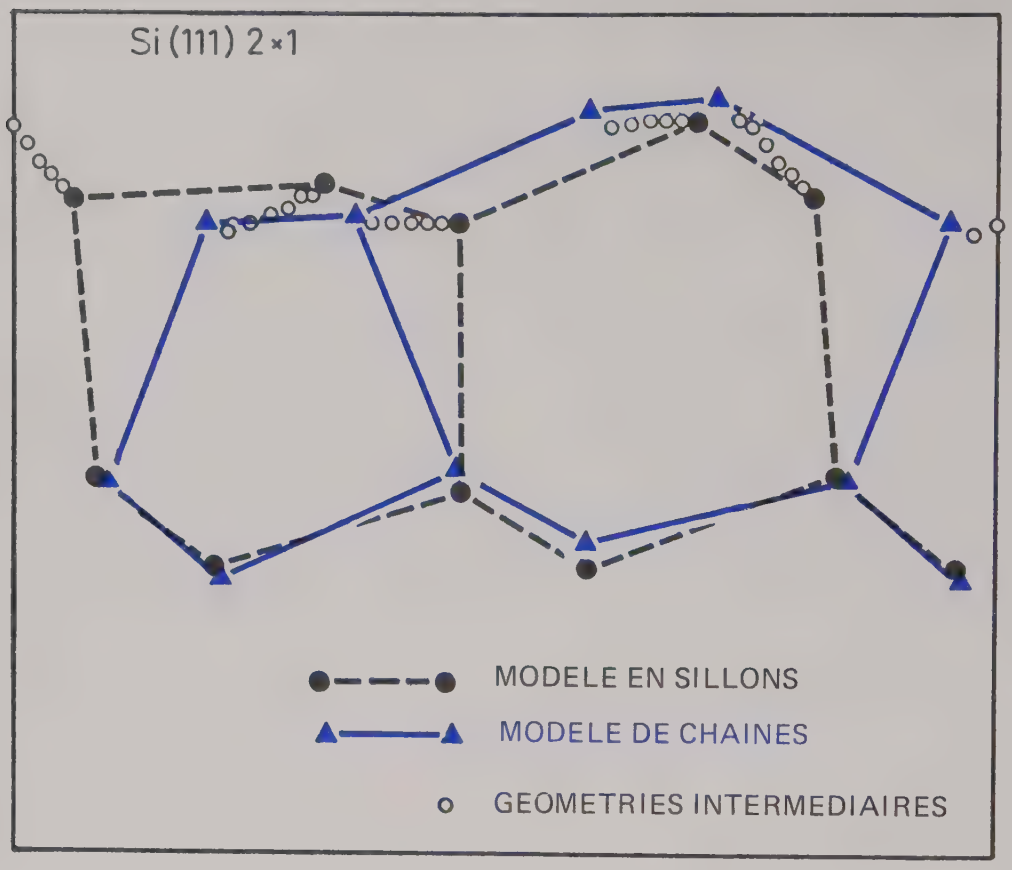


Figure 68 : Positions des atomes de surface projetées dans un plan (110) pour huit géométries prises par la surface depuis le modèle en sillons jusqu'au modèle de chaînes d'après NORTHRUP et COHEN[219]

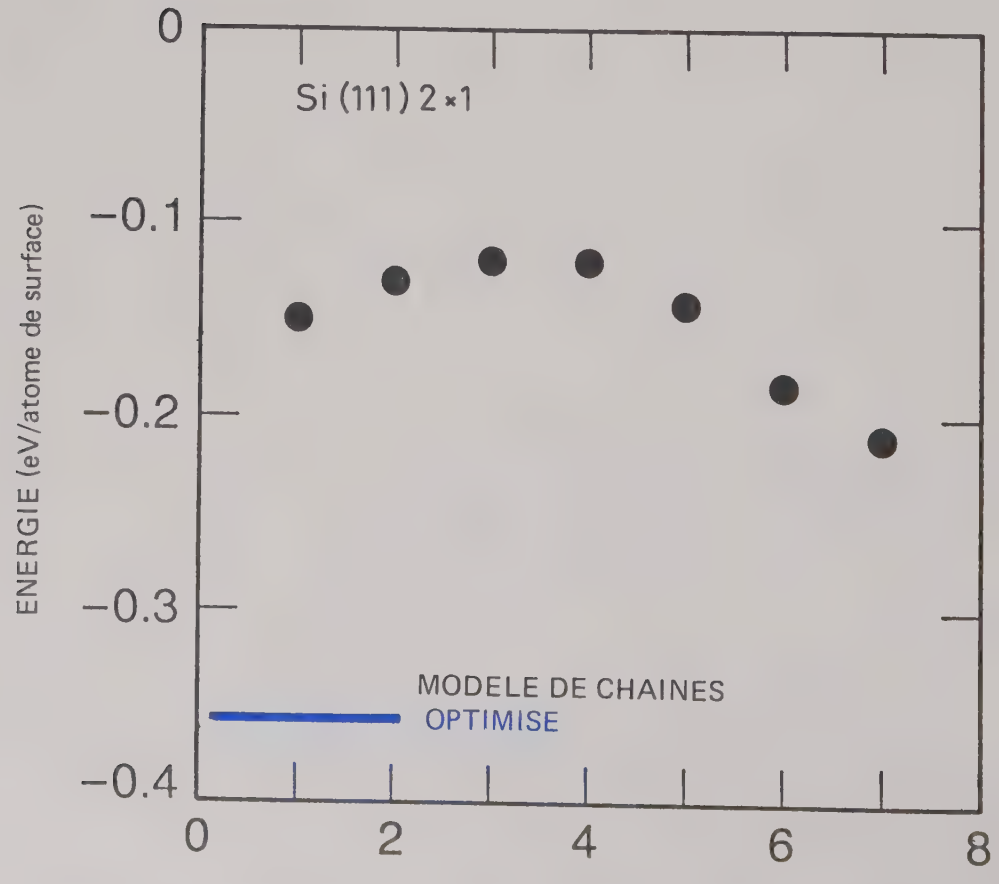


Figure 69 : Variation de l'énergie de surface correspondant à la séquence représentée sur la figure 68 d'après NORTHRUP et COHEN[219]

De plus, d'après PANDEY, ce modèle a le séduisant avantage d'assurer une meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux que le modèle de HANEMAN. En effet, se comprennent également mieux :

- les faibles déplacements chimiques des niveaux de coeur Si (2p) [208,209]. La surface est à présent fortement covalente et ne permet qu'un très faible transfert de charges entre les atomes des chaînes abaissées et élevées (la surface est ionique dans le modèle en sillons).

- le pic intense en réflectivité [85] associée aux transitions entre états de surface occupés et vides. Ceux-ci ne sont pas séparés spatialement puisque ce sont des états π liants et antiliants avec des forces d'oscillateurs importantes (tandis que dans le modèle en sillons, le très faible recouvrement des états vides et occupés engendre une faible force d'oscillateurs).

- les résultats récents de chimisorption de l'hydrogène qui,en DEL, montrent notamment deux sites d'adsorption. L'hydrogène est supposé rompre les chaînes et créer de nouveaux sites (alors que les atomes élevés et abaissés font des liaisons équivalentes avec l'hydrogène dans le cadre du modèle en sillons).

PANDEY [217] affine alors son analyse par le calcul autocohérent de l'énergie totale en utilisant une description en densité locale. Il montre que, d'une part, les modèles en sillons élèvent l'énergie totale de la surface, d'autre part, l'ouverture d'une bande interdite entre états occupés et inoccupés n'était pas liée à cette géométrie particulière mais à un degré insuffisant d'autocohérence dans les premiers calculs. A la suite d'une étude comparative entre les différents modèles, il conclut que ***le modèle de chaînes est celui qui stabilise le plus la surface*** (figure 67).

NORTHRUP et COHEN [218] reconnaissent que le modèle de PANDEY constitue un bon candidat pour décrire la surstructure 2 x 1. Leur analyse fait encore appel au formalisme de densité locale traité en pseudopotentiels et à la méthode qui consiste à modifier la position des atomes afin de minimiser les forces de Hellman-Feynman et donc l'énergie.

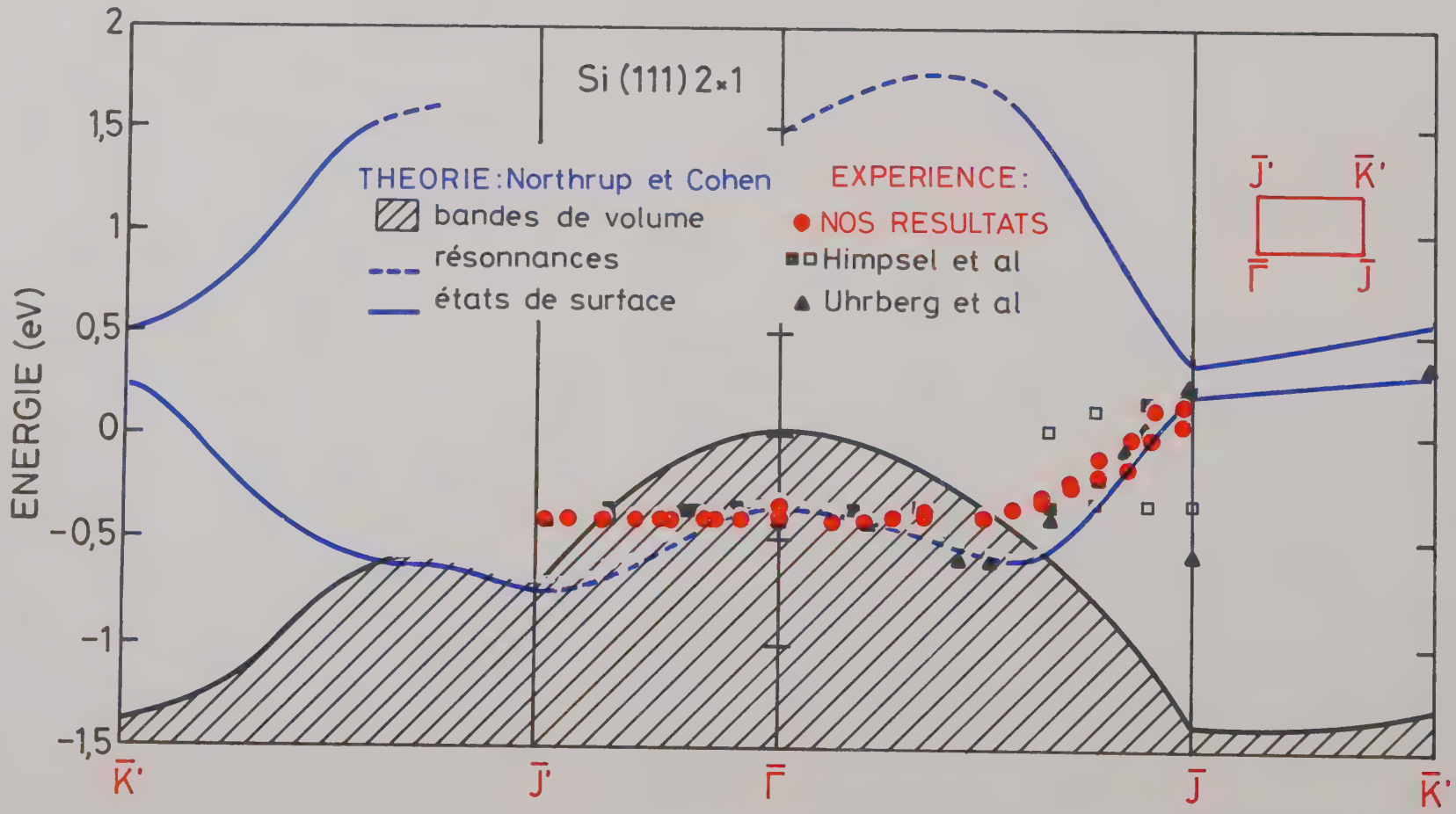
Cependant, certains problèmes énergétiques méritent alors d'être examinés. En effet, comme le modèle de chaînes exige un changement dans la topologie des liaisons par rapport à la surface idéale, il n'est pas évident que l'énergie de clivage suffise pour franchir la barrière qui existe entre les deux modèles. Pour se persuader que le modèle de chaînes est énergétiquement réalisable au cours du clivage, NORTHRUP et COHEN [219] entreprennent le calcul de l'énergie totale pour huit géométries prises par la surface depuis le modèle en sillons jusqu'au modèle de chaînes (figure 68). La variation de l'énergie est alors exprimée en fonction d'un paramètre de coordination généralisé g (figure 69). Pour franchir la barrière qui sépare le modèle en sillons ($g = 1$) et un modèle de chaînes π ($g = 7$), une augmentation de l'énergie au plus égale à seulement 0,03 eV/atome de surface est nécessaire, ce que le clivage fournit facilement.

3. – INTERPRETATION DE NOS RESULTATS

Cette intense activité sur le plan théorique permet alors de rendre compte de nos résultats. NORTHRUP et COHEN proposent en effet, pour le modèle de chaînes de PANDEY, une géométrie optimisée, puis calculent la dispersion de l'état de surface suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface reconstruite 2 x 1 (figure 70).

En ce qui concerne la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$, nous avons reporté nos résultats obtenus pour

Figure 70 : Dispersion de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes :
— calculée par NORTHRUP et COHEN(219)
— expérimentale d'après nos résultats, ceux de HIMPSEL et al(203) et ceux de UHRBERG et al(205)
Afin de s'affranchir des problèmes liés à des valeurs différentes de $E_F - E_{BV}$, les résultats expérimentaux sont décalés de façon à ce qu'ils coïncident tous au point $\bar{J}$ avec les résultats théoriques.



les angles polaires à la fois négatifs et positifs. Pour la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$, nous avons utilisé nos résultats obtenus à plusieurs énergies de photons. Les mesures de HIMPSEL et al [203] ainsi que celles de UHRBERG et al [205] sont également indiquées. Afin de s'affranchir des problèmes liés à des valeurs différentes de $E_F - E_{BV}$ ($E_F - E_{BV}$ = 0,33 eV [203] et 0,36 eV [205] et 0,48 eV en ce qui nous concerne), les résultats expérimentaux sont décalés de façon à ce qu'ils coïncident tous du point $\bar{J}$ avec les résultats théoriques.

Il faut remarquer le très bon accord parmi les résultats expérimentaux, exception faite pour les deux points donnés par UHRBERG et al aux environs du milieu de la zone de Brillouin entre les points $\bar{\Gamma}$ et $\bar{J}$. Cet écart nous paraît revêtir une certaine importance car il introduit un changement appréciable dans la largeur de l'état de surface qui au lieu d'être égale à 600 meV, vaut alors environ 850 meV. Dans le simple cadre d'un modèle de liaisons fortes, cette largeur impliquerait une interaction très forte entre seconds voisins d'environ 0,6 eV [220] qui n'est pas compatible avec le modèle de PANDEY. Ce minimum observé par UHRBERG et al pourrait être dû à une erreur expérimentale, soit à des états de volume perturbant l'état de surface en raison de l'emploi d'une faible énergie des photons.

L'accord est également remarquable entre nos résultats et les calculs de NORTHRUP et COHEN. On peut cependant signaler que nous ne trouvons pas de minimum entre les points $\bar{\Gamma}$ et $\bar{J}$. Toutefois, dans cette partie de la zone de Brillouin, la bande de valence apporte une contribution importante. L'état de surface devient alors une résonnance de surface dont la dispersion est moins bien décrite par le calcul.

Il reste cependant toujours à éclaircir un point, à savoir la non reproductibilité des résultats expérimentaux due au clivage, et surtout l'existence du deuxième état observé à - 0,9 eV au voisinage du point $\bar{J}$. En effet, seul l'état dispersif est très bien décrit dans le cadre du modèle de chaînes π de PANDEY optimisé par NORTHRUP et COHEN. Des effets dus aux corrélations pourraient être invoqués pour expliquer cette deuxième structure mais d'après NORTHRUP et COHEN, ils paraissent très faibles dans le modèle de chaînes.

Pour tenter d'éclaircir ce point, CHADI [220] propose alors un modèle qui combine le modèle de chaînes et une nouvelle structure moléculaire (figure 71). Dans ce nouvel arrangement, la distorsion se fait à 120° du grand axe de la cellule élémentaire et non parallèle comme pour le modèle de chaînes. Les déplacements atomiques et la nature des liaisons sont assez voisins de ceux du modèle de PANDEY. Ce nouveau modèle "moléculaire" a pour caractéristique essentielle une liaison π très forte entre électrons des liaisons pendantes premiers voisins. Selon CHADI, la cœxistence de ces deux géométries expliquerait l'influence de la nature du clivage sur les résultats expérimentaux. Enfin, la non-dispersion de la deuxième structure pourrait alors se comprendre : elle aurait pour origine les faibles valeurs prises par l'élément de matrice de transfert entre seconds voisins. Toutefois, ces suggestions demeurent encore qualitatives et le calcul précis de la dispersion devrait apporter une réponse plus définitive.

Pour la surface Si (111) 2 x 1, nos expériences de photoémission angulaire se sont révélées très enrichissantes. En liaison avec les observations DEL, elles ont permis :

- de mettre en évidence et de caractériser l'état de surface dû aux liaisons pendantes, notamment de déterminer quelles sont les conditions optimales d'analyse pour son observation.

- d'établir sa structure de bande suivant les directions $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ et $\bar{\Gamma}\bar{J}$, directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface reconstruite 2 x 1.

- de montrer l'importance de l'influence de la qualité du clivage sur la structure de bande de surface.

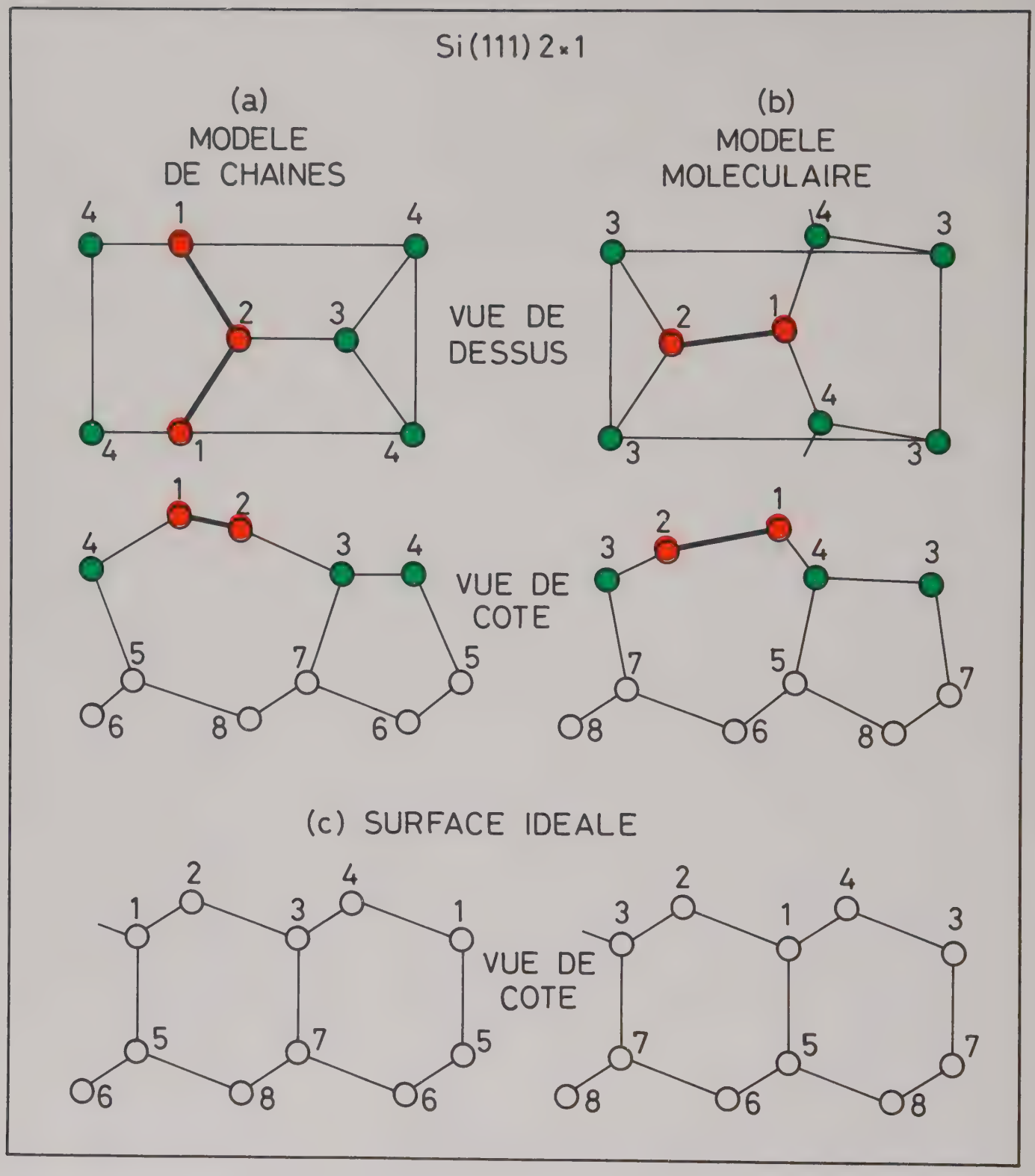


Figure 71 : modèles pour la surface Si (111) 2 x 1

a - modèle de chaînes proposé par PANDEY[216] et optimisé par NORTHRUP et COHEN[219]

b - modèle moléculaire proposé par CHADI[220]

- d'écarter le modèle en sillons de HANEMAN pour décrire la morphologie de la surface

- de favoriser l'entreprise de nouvelles études théoriques qui ont conduit à l'élaboration par PANDEY d'un nouveau modèle de chaînes π . Les dispersions alors calculées se comparent remarquablement bien à nos résultats.

II. – LA SURFACE Si (111) 7 x 7

A l'époque où nous engageons notre étude sur les états électroniques de la surface Si (111), si la reconstruction 2 x 1 est encore à l'origine de quelques rares études de photoémission, angulaire aux résultats par ailleurs contradictoires, en revanche, la reconstruction 7 x 7 n'a fait l'objet que d'une seule étude à caractère exploratoire.

Notre objectif est donc tout d'abord la mise en évidence et la caractérisation des états électroniques de surface. De plus, l'existence d'une reconstruction différente amène à se poser plusieurs questions :

- comment est modifié l'état de surface des liaisons pendantes mis en évidence sur la surface Si (111) 2 x 1 ? Peut-on préciser les différences entre les deux surstructures observées par photoémission intégrée ? La surface Si (111) 7 x 7 a-t-elle un caractère métallique ?

- est-il possible d'apporter quelques éléments de réponse à la controverse qui oppose les partisans d'un modèle de lacunes et ceux d'un modèle de type ondulation ?

Pour répondre à ces questions, l'organisation de ce chapitre est donc la suivante : nous nous proposons de décrire successivement la mise en évidence des états électroniques de surface et leurs propriétés essentielles. Nous examinons parallèlement l'influence de la reconstruction sur les états électroniques de surface. Enfin, nous discuterons nos résultats en liaison avec les récents modèles structuraux proposés.

1. – PRESENTATION DES RESULTATS

a - Mise en évidence et propriétés des états de surface

Cette étude est faite sur des échantillons polis dont la surface présente après chaque cycle de nettoyage (décrit dans le chapitre C.III.3.b) et avant chaque étude de photoémission des figures de diffraction très analogues à celles de la figure 72. Parallèlement, la spectroscopie AUGER ne détecte aucun signal provenant d'éléments contaminants (carbone, oxygène).

Quelles sont ***les conditions expérimentales*** pour les deux études "tests" nécessaires à la mise en évidence des états de surface ? Pour examiner l'influence de la reconstruction, nous avons fait en sorte de réaliser une situation expérimentale analogue à celle retenue pour la mise en évidence des états électroniques sur la surface Si (111) 2 x 1, à savoir :

- la gamme d'énergie de photons (21 eV à 87 eV) qui correspond à un libre parcours moyen des photoélectrons minimum. Les spectres de photoémission reflètent alors essentiellement les propriétés de surface.

- la lumière fortement polarisée p ($\alpha = 70°$) qui, sur la surface Si (111) 2 x 1, amplifie l'émission de l'état de surface des liaisons pendantes.

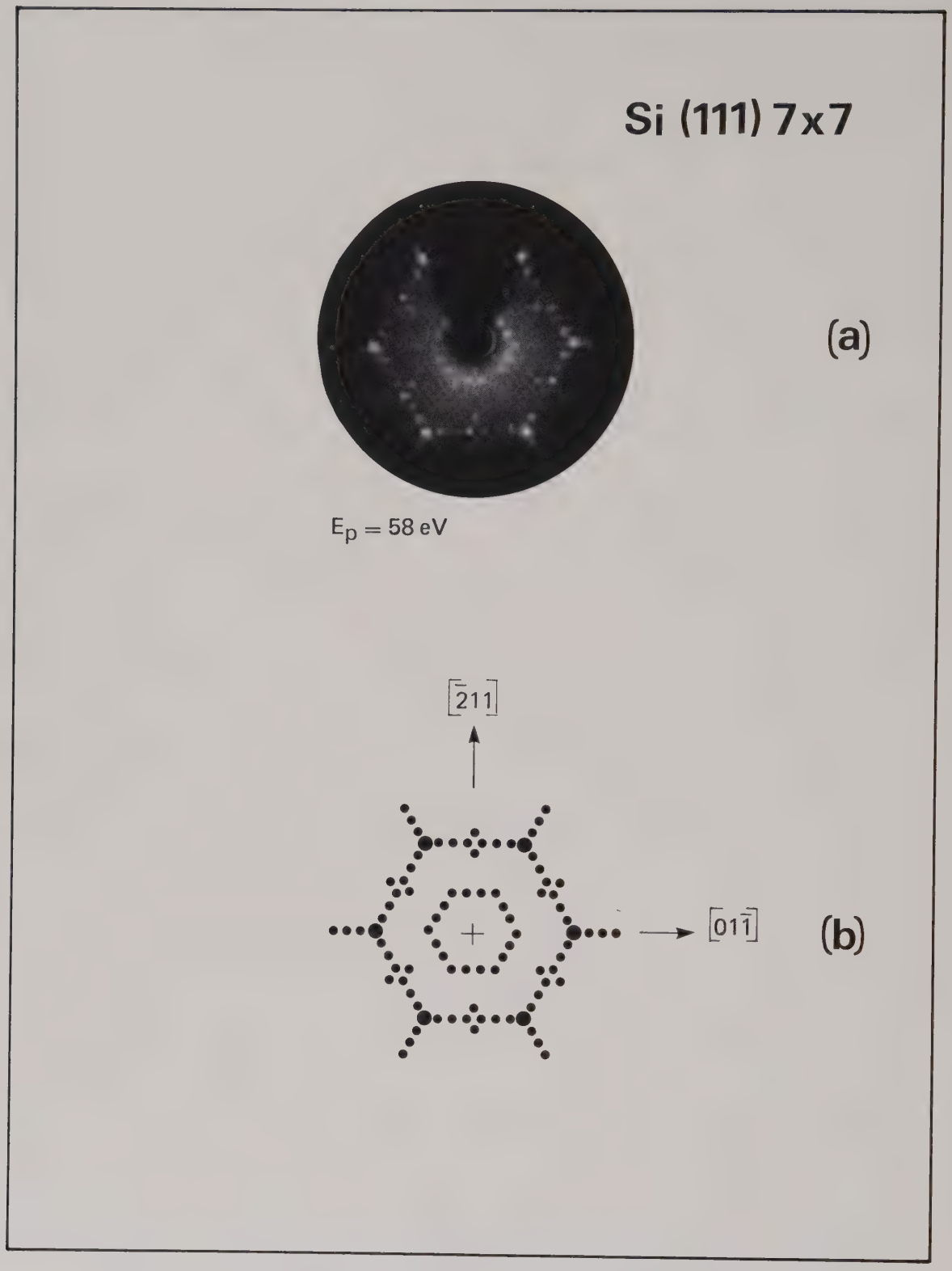


Figure 72 : Diagramme DEL de Si (111) 7 x 7 obtenu après nettoyage :
a - diagramme observé à $E_p = 58$ eV.
b - réseau réciproque correspondant.

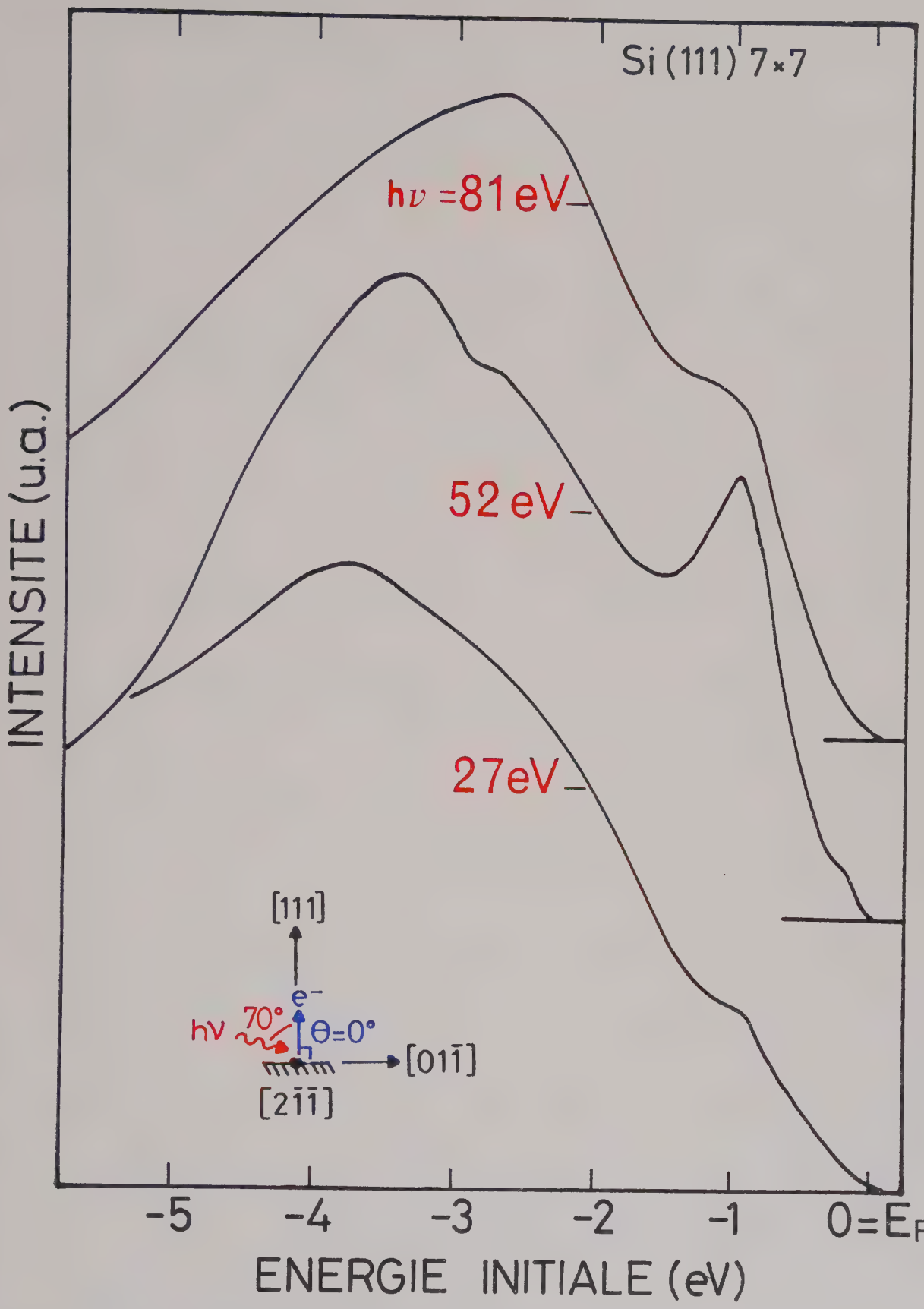


Figure 73 : Evolution en fonction de l'énergie h ν des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) pour la surface Si (111) 7x7 propre.

- l'utilisation du même analyseur cylindrique à 127°.

- le dopage élevé ($n = 2 \times 10^{19}$ cm^{-3}) qui doit permettre une observation favorable des états de surface alors mieux séparés des états de volume.

- la détermination du niveau de Fermi E_F à partir de la position du niveau de coeur Si ($2p_{3/2}$) comparée à des résultats obtenus par ailleurs [197], et de la valeur du travail de sortie $W = 4,5$ eV mesurée très précisément dans des expériences de spectroscopie de rendement de photoémission [30]. Celles-ci donnent également la position de E_{BV} à partir de $E_F - E_{BV} = 0,85$ eV (paragraphe D.I.1.a).

Ces conditions étant réunies, nous nous sommes donc tout d'abord attachés à suivre ***l'évolution des spectres de photoémission en fonction de l'énergie de la lumière*** excitatrice. La figure 73 représente trois courbes parmi les plus significatives ($h\nu = 27$, 52 et 81 eV). Nous voyons tout de suite que le spectre à $h\nu = 52$ eV est caractérisé, d'une part par un pic très marqué situé à - 0,95 eV, et d'autre part au voisinage du niveau de Fermi, par une faible densité d'état. On distingue également une structure proéminante vers - 3,35 eV avec un épaulement vers - 2,55 eV. En nous intéressant à la position en énergie des structures, nous constatons que seule, celle du pic à - 0,95 eV ne varie pas. Par ailleurs, si nous nous intéressons maintenant à la forme des structures, nous observons que celle de l'émission à - 0,95 eV évolue notablement avec $h\nu$: si elle apparaît sous forme d'un pic à $h\nu = 52$ eV, elle n'est plus qu'un épaulement à haute et basse énergie de photons. Enfin, on peut ajouter que la contribution des états de volume située aux environs de - 3 eV présente de telles modulations en fonction de $h\nu$, qu'il nous paraît difficile de tracer la structure de bande en fonction de $k_\perp$.

Pour compléter cette première étude, nous avons alors examiné ***l'action de l'oxygène.*** Comme l'illustre la figure 74, l'introduction d'oxygène entraîne des variations importantes des spectres de photoémission. Le point essentiel à retenir est le suivant : une dose aussi faible que 5 Langmuirs provoque une forte réduction de l'intensité du pic situé à - 0,95 eV. Il se présente alors sous forme d'un épaulement qui disparaît pour une dose d'environ 10 Langmuirs ($1 L = 10^{-6}$ torr x 1 sec). Cette forte réactivité est confirmée par des mesures en spectroscopie de rendement de photoémission [142] et de réflectivité [222]. Elle est considérablement plus importante (environ 100 fois) que celle de la surface Si (111) 2 x 1.

Par ailleurs, les modifications que nous observons au voisinage du sommet de la bande de valence s'accompagnent d'une augmentation étonnante de l'intensité de l'émission localisée vers - 7 eV. Ce dernier point mérite qu'on s'y attarde. En effet, on peut se demander si, dans le cas de surface dites propres, le pic observé vers - 7 eV, n'est caractéristique que du silicium (hybridation sp des orbitales) et s'il ne traduit pas également l'existence de quelques atomes d'oxygène adsorbés, en quantité trop faible pour être détectée par spectroscopie AUGER. Nous pouvons ajouter en effet que, dans les premiers stades du nettoyage, nous avons analysé des surfaces avec un même diagramme DEL qui présentaient des structures vers - 7 eV d'intensité différente. Dans ce cas, l'allure du spectre vers 3 eV s'élargit considérablement et l'intensité de l'émission à - 0,95 eV diminue d'une façon notable (figure 75). En règle générale, nous nous sommes toujours efforcés d'obtenir des spectres de photoémission de la surface Si (111) 7 x 7 avec une structure à - 7 eV la plus faible possible et un pic d'états de surface à - 0,95 eV particulièrement marqué.

En résumé, ces deux études "tests" montrent que :

- la structure située à - 0,95 eV est caractérisée par une position en énergie indépendante de l'énergie excitatrice et par une importante sensibilité à l'adsorption d'oxygène.

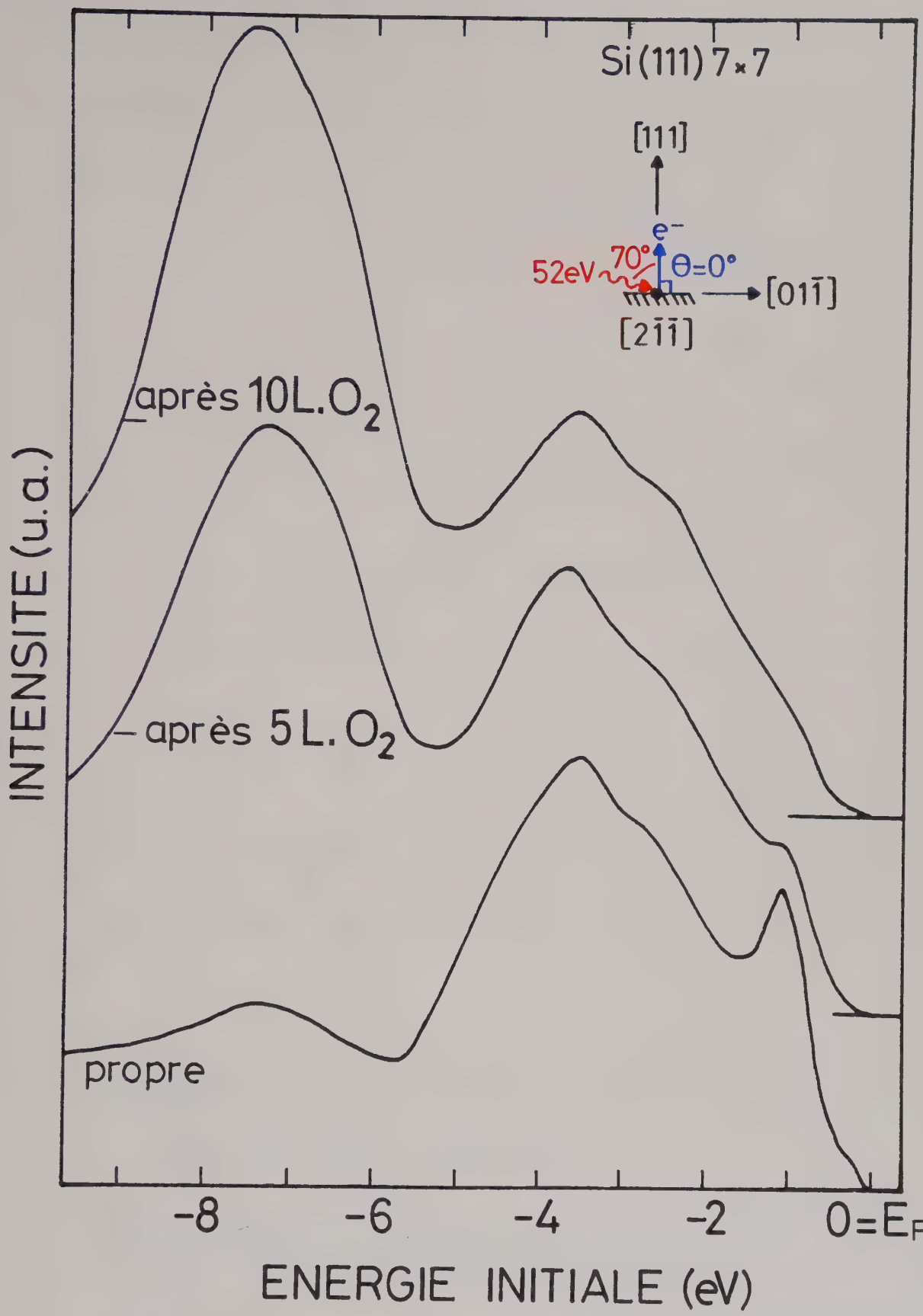


Figure 74 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) pour la surface Si (111) 7x7 propre.

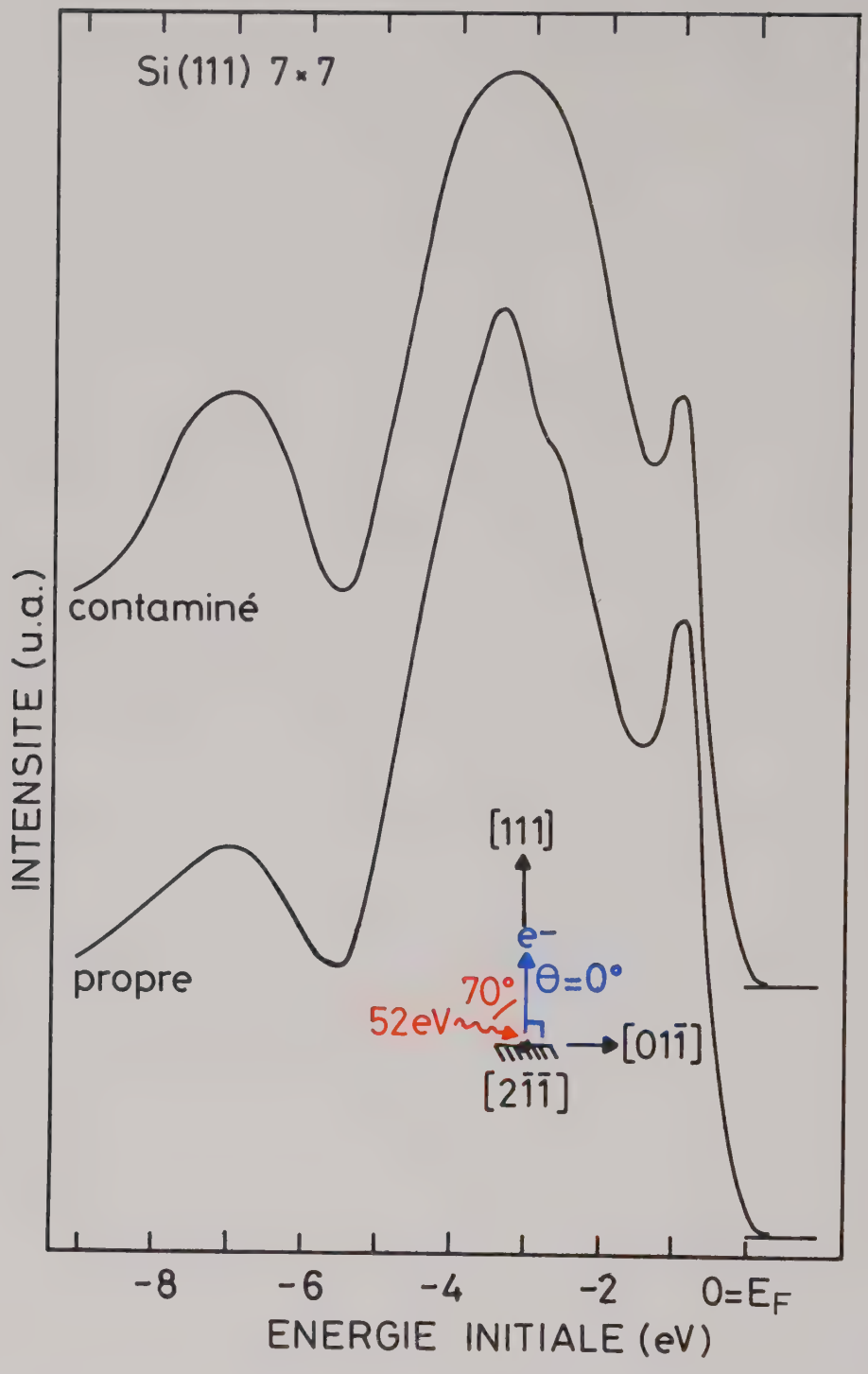


Figure 75 : Evolution au cours du nettoyage des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) pour la surface Si (111) 7x7

- une très faible émission existe au voisinage du niveau de Fermi.

Le premier point permet d'affirmer que ***cette structure est un état de surface*** : il reste donc à préciser la symétrie de l'état initial correspondant. D'ores et déjà, on peut noter que cet état de surface présente des caractéristiques très proches de l'état de surface des liaisons pendantes mis en évidence sur la surface Si (111) 2 x 1. Le deuxième point est un résultat important et nouveau car, jusqu'ici, une forte densité d'états près de E_F a été rapportée [30,86,149], laissant supposer que la surface Si (111) 7 x 7 était métallique. D'après ces deux points, doit-on penser que les états électroniques de surface des surstructures 2 x 1 et 7 x 7 ont des propriétés voisines ?

Pour répondre à cette question, examinons le comportement de l'intensité de cette structure en fonction, d'abord de la polarisation, puis de l'énergie des photons incidents.

La première étude permet de connaître ***la symétrie de l'état initial.*** Sur la figure 76, sont représentées les courbes de photoémission en émission normale pour les deux polarisations extrêmes que nous pouvons réaliser expérimentalement. Deux points importants doivent être remarqués :

- l'intensité de la structure située à - 0,95 eV est beaucoup plus forte en polarisation p ($\alpha = 70°$) qu'en polarisation s ($\alpha = 27°$).

- une structure, qui n'existe pas en polarisation p, apparaît très nettement en polarisation s, à - 1,95 eV.

Le reste du spectre est très peu modifié par un changement de la polarisation de la lumière. Ces résultats nous montrent que l'état situé à - 0,95 eV est principalement excité avec une composante du champ électrique perpendiculaire à la surface. Le contraire se produit pour l'état situé à - 1,95 eV qui ne peut être excité que si la composante du champ électrique est parallèle à la surface. D'après l'analyse faite par HERMANSON [46] sur les règles de sélection en émission normale (paragraphe B.I.2.), nos résultats indiquent que la symétrie des états situés à - 0,95 eV et - 1,95 eV sont respectivement Λ_1 (orbitale sp_z) et Λ_3 (orbitale $p_{x,y}$). Il se précise donc que le pic à - 0,95 eV possède des caractéristiques très voisines de celles observées pour la surface Si (111) 2 x 1.

La dépendance de ***l'intensité de son émission en fonction de l'énergie de la lumière*** excitatrice va-t-elle le confirmer ? Nous avons déjà remarqué sur la figure 73 une forte dépendance de l'intensité du pic à - 0,95 eV en fonction de $h\nu$. Celle-ci est clairement illustrée par la figure 77 qui représente l'intensité de cet état de surface quand l'énergie des photons incidents prend des valeurs comprises entre 21 eV et 87 eV. Le maximum très prononcé au point Γ amène à faire deux remarques :

- d'une part, il apporte une preuve supplémentaire que la théorie proposée par LOUIE et al [198] reproduit bien les variations d'intensité des états de surface de symétrie Λ_1 (paragraphe D.I.1.a.).

- d'autre part, il confirme que l'état de surface situé à - 0,95 eV possède les mêmes propriétés que celui mise en évidence sur la surface Si (111) 2 x 1.

Nos expériences ne nous permettent pas de préciser la nature de la structure située à - 1,95 eV. Toutefois, à la suite de comparaisons avec des travaux faits par ailleurs [149], il est raisonnable de l'attribuer à une résonnance de surface.

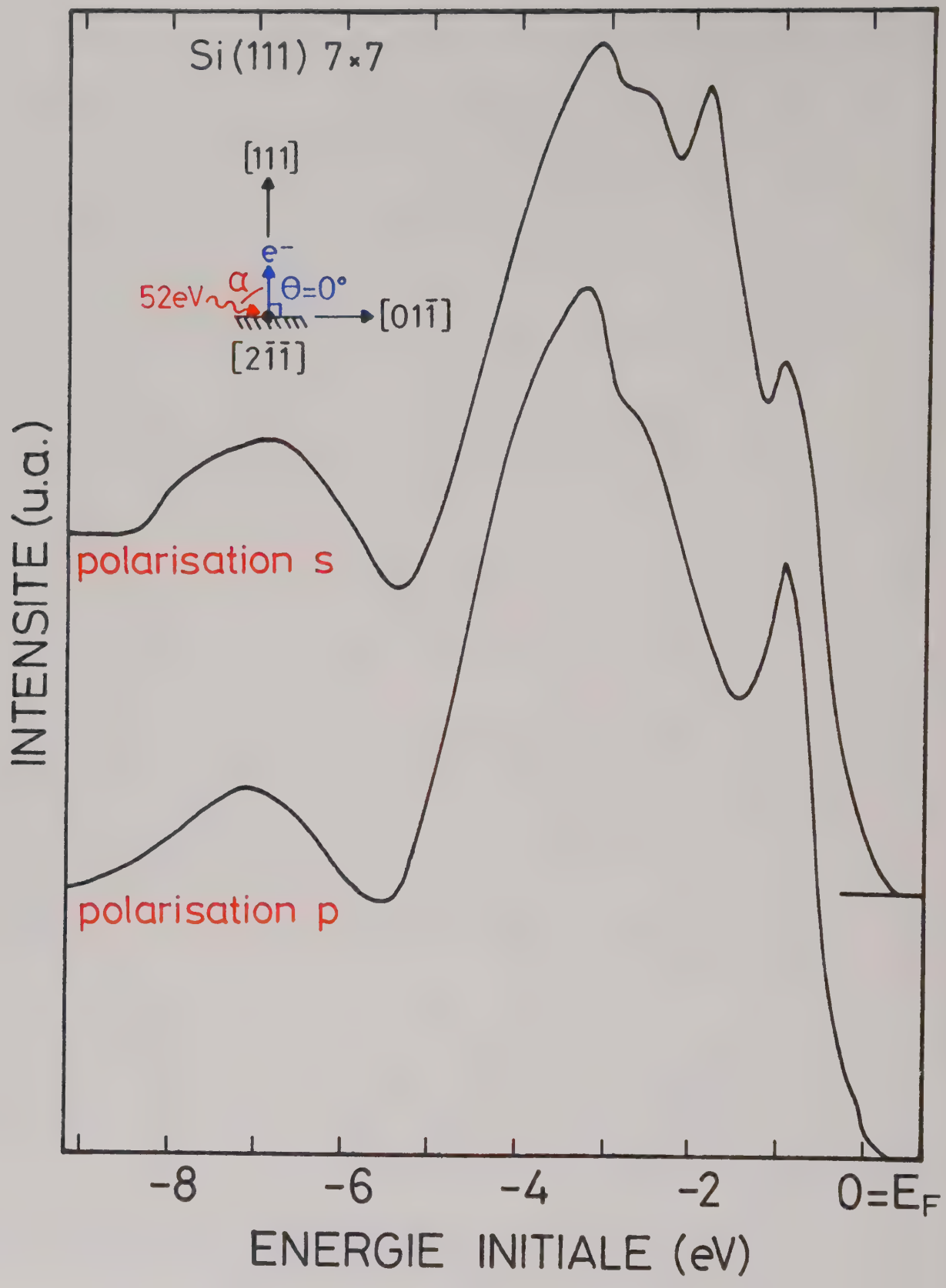
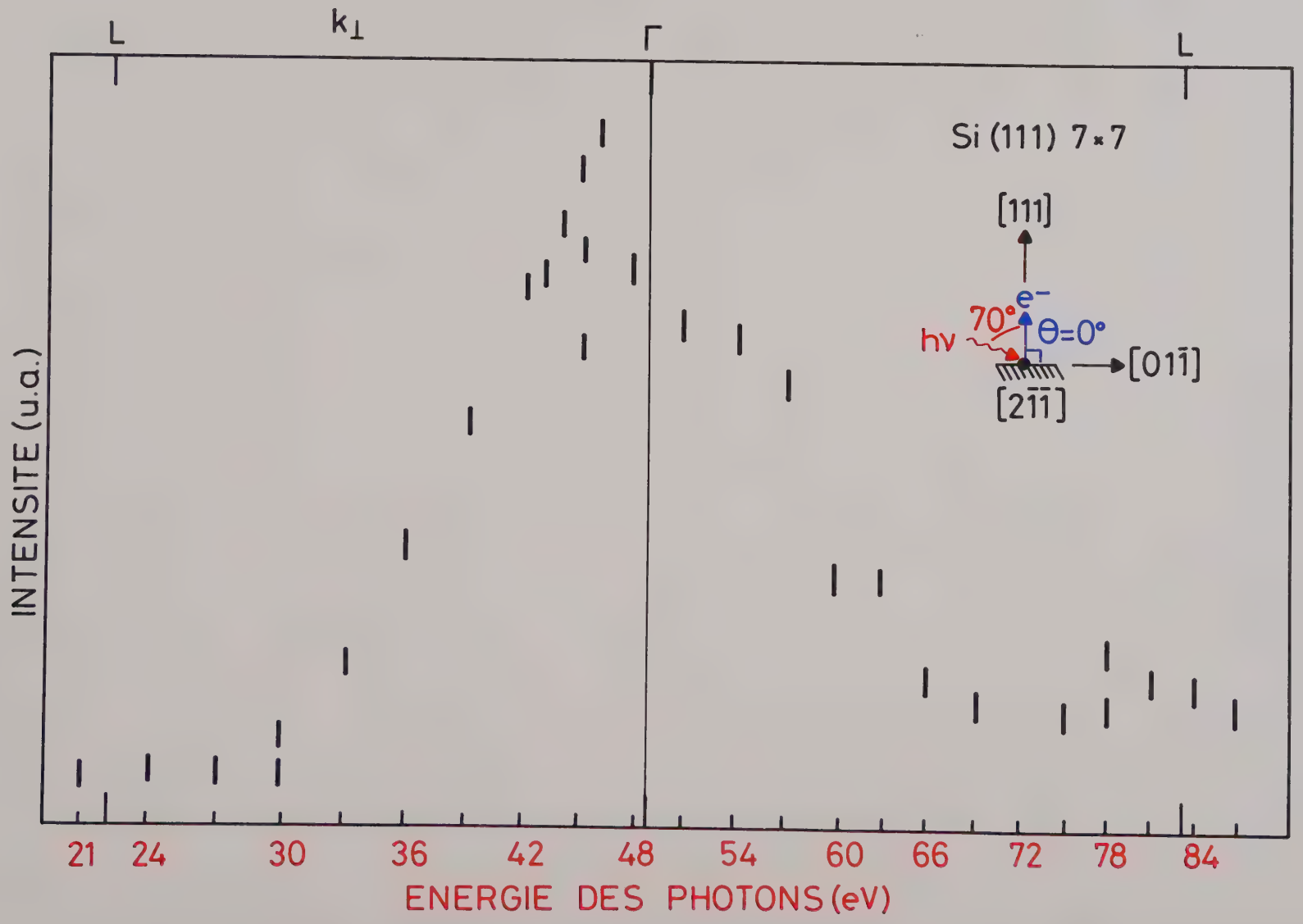


Figure 76 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 70°$) et s ($\alpha = 27°$) pour la surface Si (111) 7x7 propre.

Figure 77 : Evolution en fonction de l'énergie h ν des photons incidents de l'intensité de photoémission de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes situé à – 0,95 eV sous le niveau de Fermi pour la surface Si (111) 7 x 7 propre.



b - Analyse angulaire

Il est donc intéressant à présent de s'intéresser au comportement de ces états de surface en fonction de l'angle polaire θ et principalement à la dispersion $E_i\ (k_{//}^{int})$. Pour la commodité de l'exposé, seuls les résultats sur l'état de surface à - 0,95 eV obtenus en polarisation p sont exposés, étant entendu que des expériences analogues ont été faites en polarisation s pour étudier l'état de surface à - 1,95 eV.

Dans le but d'étudier la dispersion $E_i\ (k_{//}^{int})$ du pic situé à - 0,95 eV, nous avons choisi d'examiner la variation de sa position énergétique en fonction de l'angle polaire θ dans des conditions expérimentales bien précises :

- nous tenons compte des résultats précédents en utilisant une lumière polarisée p de 52 eV qui renforce l'émission de cette structure à la normale.

- le plan d'analyse est le plan (211) qui correspond à la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde, $k_{//}$, dirigée suivant la direction $[01\bar{1}]$. Il faut souligner que compte tenu de la grande taille de la maille superficielle, la zone de Brillouin de la surstructure 7 x 7 est très réduite. Par conséquent, la dispersion ne peut s'étudier qu'à l'intérieur de la zone de Brillouin de la surface non reconstruite 1 x 1. Notre situation expérimentale correspond donc à la composante $k_{//}$ dirigée suivant la direction $\bar{\Gamma}\,\bar{K}$ (figure 49). Précisons que :

$$\bar{\Gamma}\bar{K} = \frac{2\pi}{a}\ \frac{2}{3}\ \sqrt{2} = 1{,}090\ \text{Å}^{-1}$$

Avec $h\nu = 52$ eV, les première et deuxième zones de Brillouin sont décrites respectivement pour $\theta = 18{,}2°$ (point $\bar{K}$) et $38{,}5°$ (point $\bar{\Gamma}$).

Avec ces conditions expérimentales, nous obtenons les courbes de photoémission angulaire qui sont représentées sur la figure 78. Elles témoignent de :

- l'invariance de la position énergétique de la structure à - 0,95 eV jusqu'à des valeurs importantes de l'angle polaire.

- la forte dépendance de l'intensité de cette même structure à - 0,95 eV avec l'angle θ .

Intéressons-nous d'abord au premier point. Etant donné que l'énergie de liaison de l'électron dans l'état initial est liée à $k_{//}^{int}$ par l'expression 28, à savoir :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}}\ \sin\theta \qquad (E_i < o, W < o)$$

le tracé $E_i\ (k_{//}^{int})$ est donc constant. De surcroît, nous arrivons à la même conclusion quand l'énergie $h\nu$ des photons est égale à 21 eV et l'analyse est faite suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (figure 107). Dans ce cas, le point $\bar{M}$ est atteint pour $\theta \simeq 27{,}8°$. Nous pouvons donc conclure que *l'état de surface situé à - 0,95 eV ne disperse pas le long des directions* $\bar{\Gamma}\,\bar{K}$ *et* $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Par ailleurs, la structure observée à - 1,95 eV en polarisation s présente un comportement analogue avec l'angle polaire θ dans le plan (211). Elle paraît donc correspondre à un état de surface qui est plat le long de la direction $\bar{\Gamma}\,\bar{K}$. Cette non dispersion des états de surface que nous observons est probablement liée à la très faible dimension de la zone de Brillouin de surface.

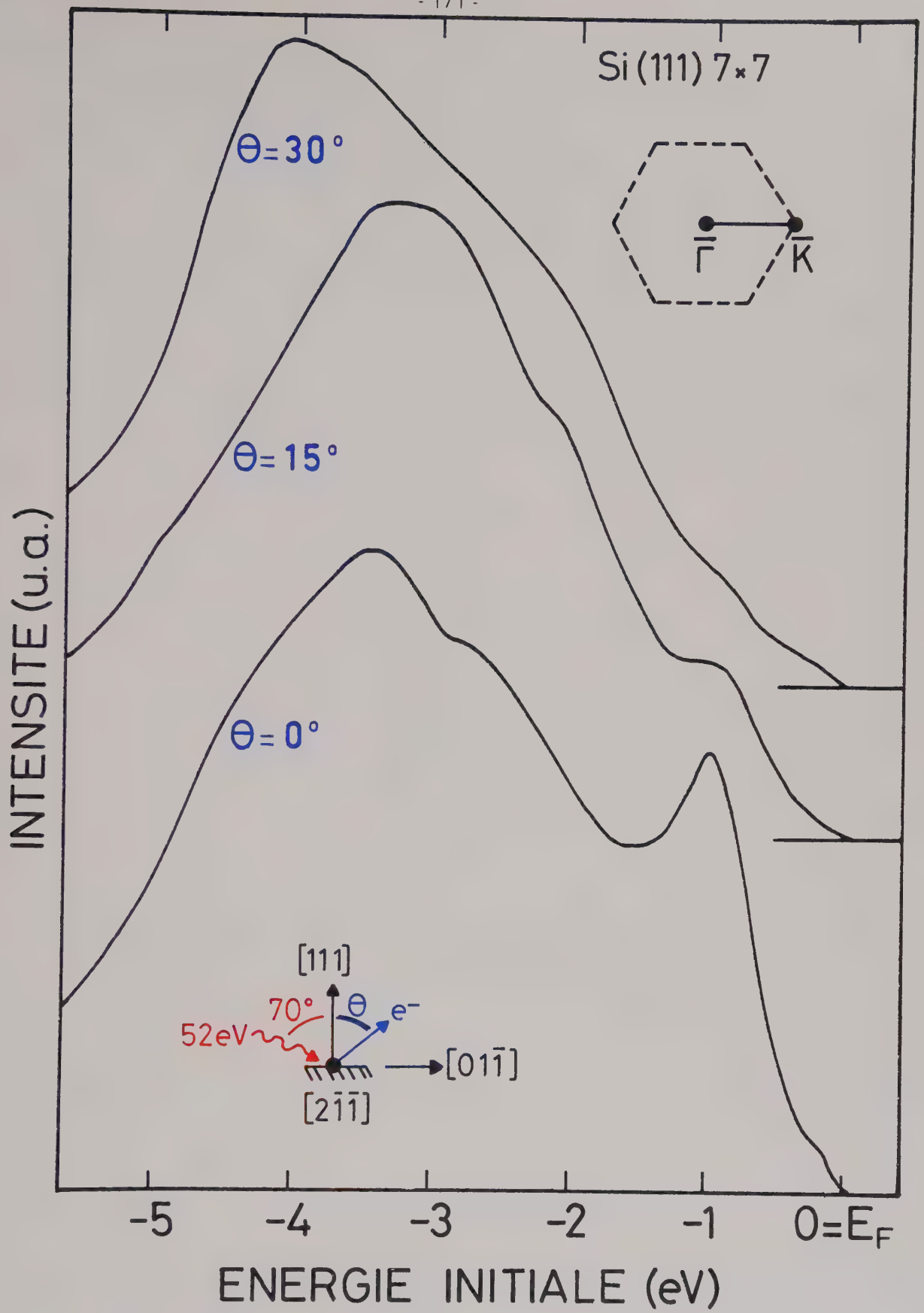


Figure 78 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 70°$) dans le plan (211) pour la surface Si (111) 7x7 propre. L'analyse est faite suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}$ de la zone de Brillouin de la surface non reconstruite 1x1.

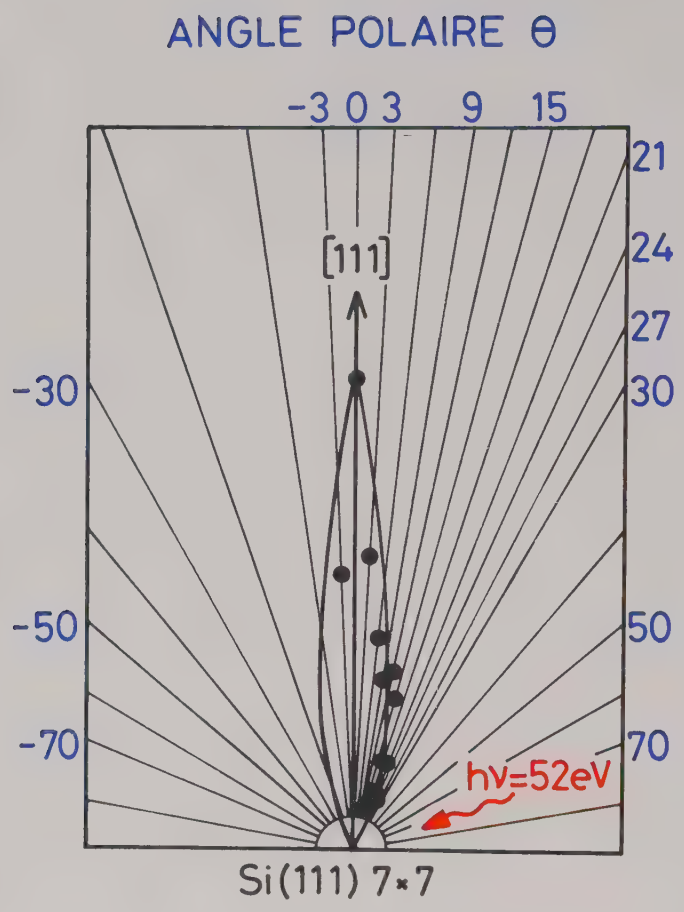


Figure 79 : Intensité de photoémission en fonction de l'angle polaire θ (exprimé en degrés) de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes situé à — 0,95eV sous le niveau de Fermi pour la surface Si (111) 7x7 propre.

Examinons à présent le second point : si la position énergétique de ces deux structures ne varie pas en fonction de l'angle polaire θ , par contre, nous observons une forte dépendance de l'intensité de leur émission. En effet, nous avons examiné en polarisation p l'intensité du pic à - 0,95 eV, et en polarisation s, celle du pic à - 1,95 eV. Nous avons constaté qu'elles sont maximales en émission normale ($\theta = 0°$). En effet, elles diminuent rapidement quand θ augmente, et les deux structures ont presque complètement disparu vers $\theta = 30°$. Comme nous l'avons fait pour la surface Si (111) 2 x 1, nous avons tracé pour la structure à - 0,95 eV, l'intensité de photoémission en fonction de l'angle polaire θ . Le résultat est représenté sur la figure 79. Comme pour la surface Si (111) 2 x 1 (figure 51), nous observons un lobe très pointé dans la direction $[\bar{1}11]$. En supposant une fois encore une onde plane pour l'état final, ce résultat indique que l'état de surface situé à - 0,95 eV a un caractère sp_z très marqué. Il est raisonnable de conclure que cet état peut être attribué aux liaisons pendantes des atomes de surface. Par contre, l'état de surface situé à - 1,95 eV semble posséder un caractère $p_{x,y}$ très prononcé et peut être vraisemblablement associé aux liaisons arrières des atomes de surface.

c - Conclusion partielle

En résumé, nos expériences nous informent que la surface Si (111) 7 x 7 est caractérisée par :

- la présence d'une faible densité d'états au voisinage du niveau de Fermi.

- l'existence d'un état de surface (symétrie Λ_1) dû aux liaisons pendantes des atomes de surface situé à - 0,95 eV avec un caractère sp_z très prononcé. Les propriétés sont étonnamment proches de celles du pic des liaisons pendantes mises en évidence sur la surface Si (111) 2 x 1 (position énergétique, polarisation de la lumière, sensibilité à l'adsorption, oscillation de la section efficace de photoionisation). Toutefois, pour la surface Si (111) 7 x 7, l'état de surface est non dispersif et beaucoup plus sensible à l'oxygène.

- l'existence d'un deuxième état de surface (symétrie Λ_3) dû aux liaisons arrières des atomes de surface situé à - 1,95 eV, avec un caractère $p_{x,y}$ très marqué.

Nos résultats indiquent des similitudes très nettes entre les propriétés des états de surface pour les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7. C'est un résultat nouveau car il semblait acquis jusqu'alors, et notamment à partir d'expériences de photoémission intégrée, que les propriétés électroniques dépendaient beaucoup de la reconstruction (cf. chapitre B.III.). Enfin, la surface Si (111) 7 x 7 ne possède pas le caractère métallique qu'on s'accordait à lui donner.

2. – INTERPRETATION DE NOS RESULTATS COMPARAISON AVEC D'AUTRES ETUDES

Il faut souligner qu'à l'époque où ils sont obtenus, ces faits expérimentaux ne s'accordaient pas vraiment avec les résultats de photoémission angulaire, rapportés par ailleurs, malgré un assez bon accord général sur la symétrie et la position en énergie de ces états.

Néanmoins, l'utilisation de polarisations différentes nous parut expliquer une influence de la polarisation plus prononcée (notamment sur le pic situé à - 1,8 eV) dans nos expériences ainsi que dans celles de EASTMAN et al [149] réalisées avec une polarisation, soit purement s, soit mélangée sp, dans une gamme d'énergies plus faibles ($10 \leq h\nu \leq 25$ eV).

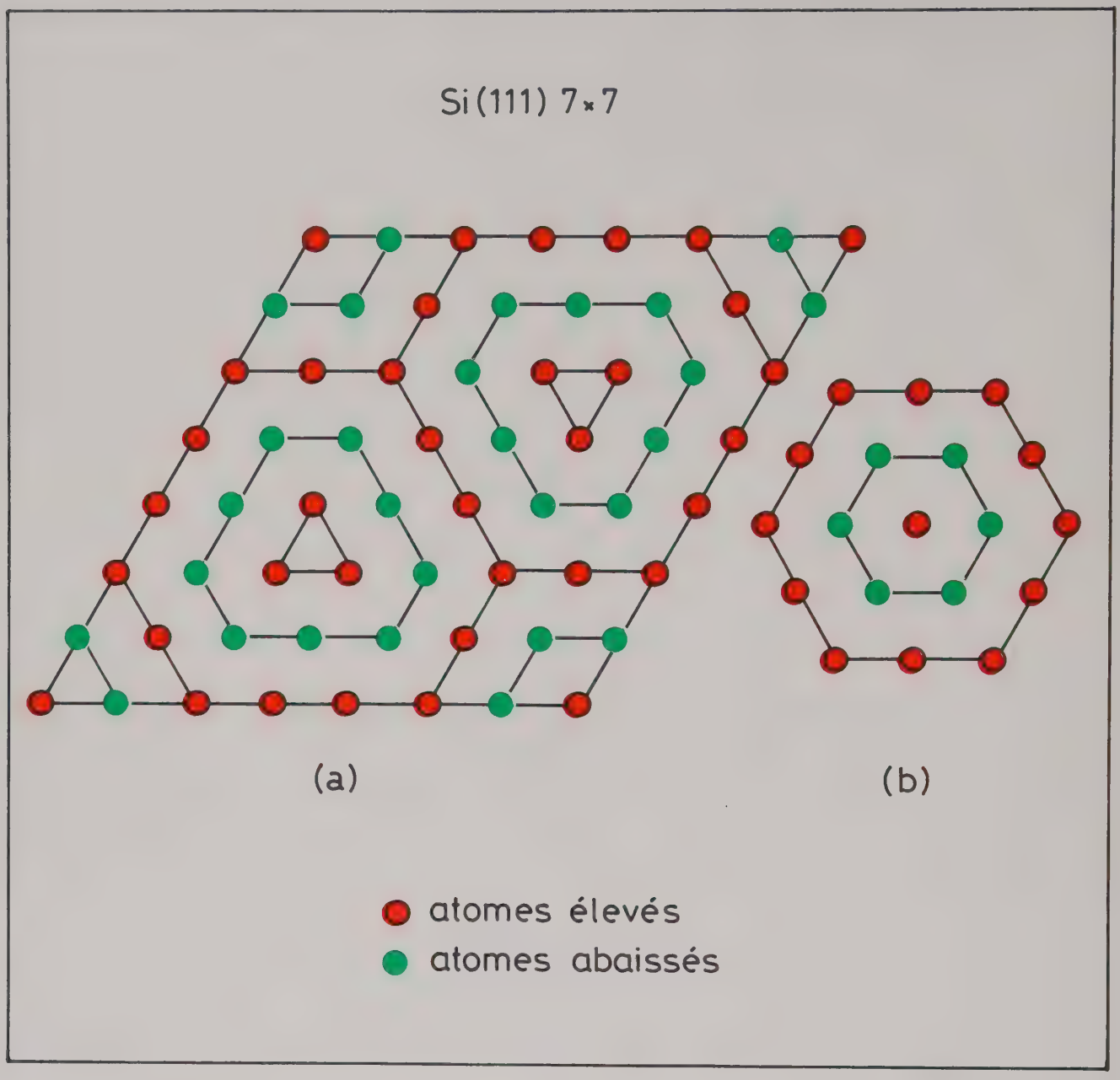


Figure 80 : Modèle pour la surface Si (111) 7x7 proposé par CHADI et al [225.226] :

a - cellule élémentaire

b - symétrie hexagonale des atomes de surface autour de l'atome situé à l'angle de la cellule élémentaire.

Par ailleurs, HANSSON et al [223] montraient que la plupart des structures dans leurs courbes (émission normale) s'interprétaient comme des transitions directes de volume, mais il faut préciser qu'ils travaillaient avec de très faibles énergies $h\nu$ ($7,8 \leq h\nu \leq 11,6$ eV). En outre, ils rapportaient que l'intensité de l'état de surface des liaisons pendantes était maximale vers $\theta = 30°$. Toutefois, dans leurs expériences, l'incidence de la lumière était de 45° par rapport à la normale à l'échantillon. Dans ce cas, la théorie prédit [79] un maximum d'intensité à $\theta = 22,5°$ pour l'émission d'une orbitale sp_z si l'on suppose une onde plane pour la fonction d'onde de l'état final. Par conséquent, le désaccord n'était qu'apparent et nous prîmes en fait, les expériences de HANSSON et al comme une confirmation indirecte du caractère sp_z de l'état de surface des liaisons pendantes.

Avec ces études, demeurait un autre point de divergence qui concernait la densité d'états située au voisinage du niveau de Fermi. Ce désaccord fut pendant un temps à l'origine d'une certaine controverse. Cependant, il est vraisemblable de penser que, dans ces premières mesures, les fortes émissions apportées aient pour origine des effets extrinsèques. En effet, on peut penser que la reconstruction ne soit pas parfaite, en raison par exemple de la perturbation éventuelle apportée par les gaz résiduels, ou de l'existence de défauts superficiels. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que la densité d'états de surface soit plus importante dans la bande interdite, puisque celle-ci est maximale au niveau de Fermi pour une surface non reconstruite [179]. De nouvelles expériences de HANSSON et al [224] mettant en évidence une faible émission vers E_F nous donnèrent alors raison et clôturèrent la controverse.

Enfin, l'existence très marquée d'un pic d'états de surface au voisinage du sommet de la bande de valence montrait que les déductions de PANDEY [150] (paragraphe B.IV.6.) ne pouvaient être prises en considération. Celles-ci étaient basées sur une comparaison de densités d'états calculées (pour plusieurs modèles) et spectre de photoémission. Avec une de nos courbes faites à $h\nu = 50$ eV, une telle comparaison aurait laisser croire que la surface Si (111) 7 x 7 était idéale.

On peut rappeler pour mémoire que le modèle de lacunes de LANDER [51] avait été longtemps retenu pour rendre compte de la reconstruction 7 x 7 (figure 18), jusqu'aux premières expériences de DEL faites par MARK et al [66-69]. Ceux-ci suggéraient un profil ondulé de la surface (figure 19). Toutefois, aucun des modèles ne rendait compte de façon satisfaisante de certains résultats expérimentaux, notamment en chimisorption (cf. paragraphe B.II.3.).

Ainsi, nos mesures apportaient des éléments nouveaux dans cette controverse. En effet, la faible émission observée au voisinage du niveau de Fermi ne pouvait pas se comprendre, dans le cadre d'un modèle de lacunes bien ordonnées où un quart des atomes manquent. Par ailleurs, les similitudes mises en évidence entre les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7 pour les propriétés de l'état de surface des liaisons pendantes semblaient favoriser pour la surface Si (111) 7 x 7 un arrangement local voisin de celui de la surface Si (111) 2 x 1.

Cette interprétation se trouva alors renforcée par le modèle en ondulations proposé par CHADI [225,226] à partir d'un calcul de minimisation de l'énergie, à une époque où le modèle en sillons restait encore tout à fait admis pour la surface Si (111) 2 x 1. En effet, ce nouveau modèle pour la reconstruction 7 x 7 est basé sur des arrangements en forme d'anneaux, d'atomes chargés positivement et négativement : une cellule élémentaire comprend 25 atomes élevés et 24 atomes abaissés (figure 80), avec une configuration locale très proche du modèle de HANEMAN [52,53]. Ainsi, les déplacements verticaux des atomes de surface, la longueur des liaisons et la valeur des angles sont très voisins de ceux de la surstructure 2 x 1, exception faite pour l'atome d'angle légèrement moins élevé que les autres atomes du même type. Ce modèle paraissait donc très bien s'accorder avec nos résultats.

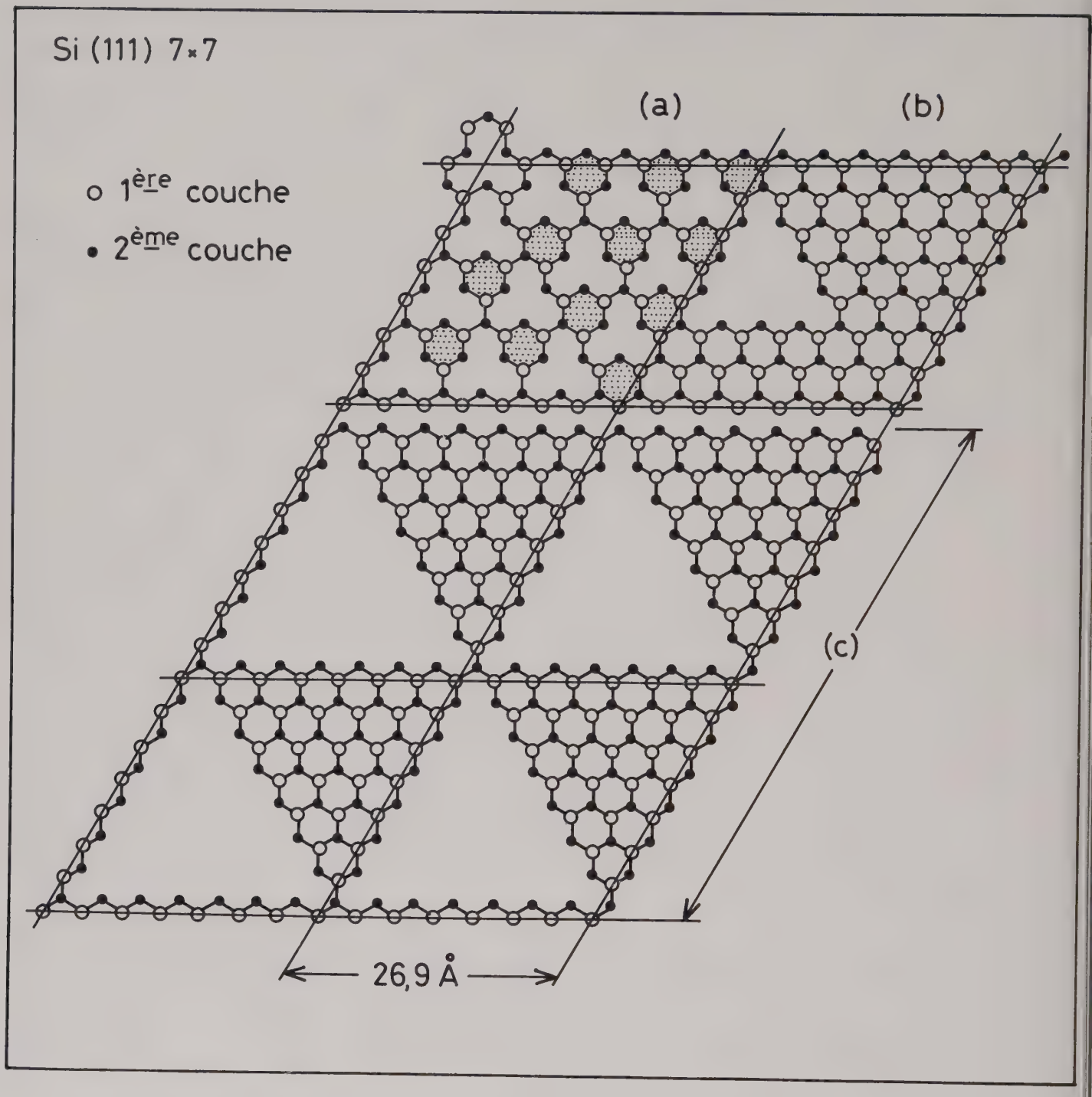


Figure 81 : Modèles pour la surface Si (111) 7x7 :

a - modèle de lacunes proposé par LANDER et al[51]

b,c - modèle de régions triangulaires proposé par CARDILLO[233] de dimensions minimales (b) et occupant la moitié de la cellule élémentaire (c).

De surcroît, de nouvelles investigations DEL faites par MILLER et HANEMAN [227] dans le cadre d'une théorie cinématique conduisaient à des interprétations analogues aux nôtres. Ces auteurs excluaient les modèles de défauts (lacunes ou adatomes) et indiquaient l'existence d'une distorsion superficielle. Pour décrire la surface, ces auteurs proposèrent alors un modèle de distorsion hexagonale. De plus, les expériences par diffusion d'ions de CULBERSON et al [228] montrèrent que seuls de larges déplacements (0,4 Å) perpendiculaires à la surface semblaient intervenir. Ces auteurs rejetèrent alors tout modèle où des atomes conservent leurs positions de volume comme c'est le cas dans un modèle de lacunes et favorisèrent des modèles qui supposent une ondulation superficielle.

L'hypothèse d'un profil ondulé pour la surface nous parut donc assez satisfaisant d'autant qu'elle laissait à penser que seuls des réarrangements limités pouvaient se produire lors de la transition 2 x 1 ⟶ 7 x 7. Cette interprétation se trouva confirmée par de nouvelles expériences qui supprimaient les arguments favorables au modèle de lacunes : d'une part, il fut admis que le travail de sortie ne variait plus brutalement d'une surstructure à l'autre [30] comme cela avait été longtemps soutenu [82,83]. D'autre part, la température de conversion entre les deux reconstructions que l'on croyait élevée [51] pouvait être abaissée à 200°C pour des surfaces clivées à faible densité de marches [229]. Les différences entre 2 x 1 et 7 x 7 mises en évidence par CHIAROTTI et al [84,85] par réflectivité IR pouvaient alors se comprendre, suggéra CHADI [225,226], par l'existence d'un "gap" indirect pour la surstructure 7 x 7.

Tout semblait donc s'accorder pour abandonner le modèle de lacunes au profit d'un modèle de type ondulations qui paraissait donner une image raisonnable de la cristallographie superficielle.

3. – DEVELOPPEMENTS RECENTS

Toutefois, les expériences de chimisorption et les récents développements théoriques et expérimentaux [230,231] sur les deux surfaces Si (111) 2 x 1 et 7 x 7 nous prouvent que des progrès sont encore à réaliser dans la connaissance de la cristallographie de la surface Si (111) 7 x 7.

Il est vrai que la similitude des propriétés électroniques que nous observons entre les surfaces Si (111) 2 x 1 et 7 x 7 ne doit pas faire oublier que celles-ci possèdent des réactivités différentes, notamment vis-à-vis du chlore [76-79], mais également vis-à-vis de l'oxygène. En effet, notre étude de l'adsorption de l'oxygène dont l'objectif initial est la mise en évidence des états de surface, révèlent corrélativement que, pour la surface Si (111) 7 x 7, 10 Langmuirs suffisent pour supprimer la contribution des états de surface. Par contre, pour la surface Si (111) 2 x 1, le même effet ne se produit qu'après l'introduction d'environ 1000 Langmuirs. Ces différences sont, au surplus, confirmées par des mesures de photoémission sur les niveaux de coeur [232].

Certes, il paraît souhaitable que de nouvelles expériences de chimisorption soient entreprises. Cependant, l'éclosion actuelle de nouveaux modèles laissent espérer que les désaccords théorie-expérience devraient pouvoir se lever, grâce surtout à l'élaboration d'arrangements de plus en plus complexes, (S. INO, Jap. J. of Appl. Phys. 19 (1980) 1277 et L 61).

Les expériences de rétrodiffusion d'atomes d'hélium de CARDILLO [233] et l'interprétation qu'il en propose semblent être à l'origine de cette nouvelle génération de modèles.

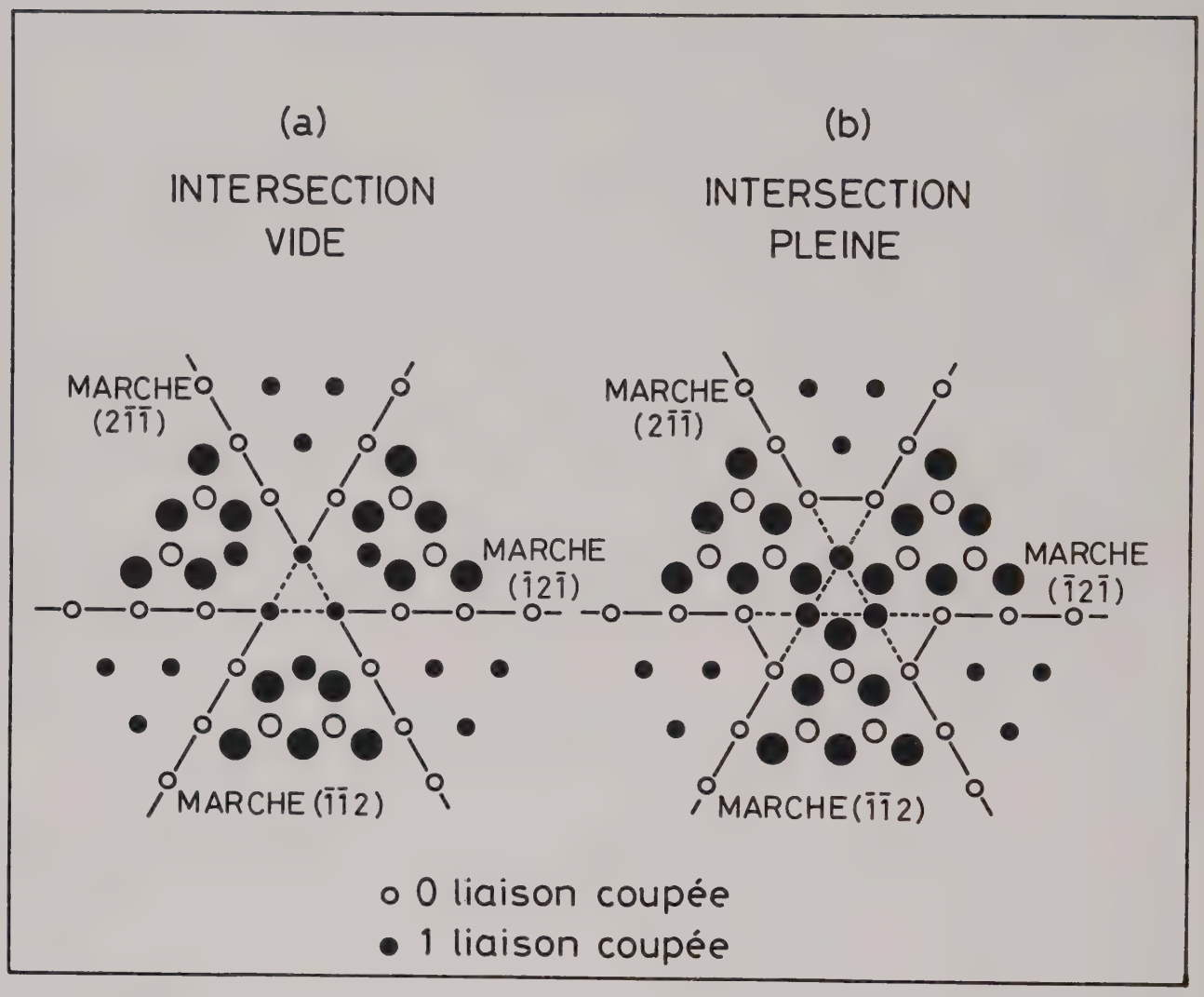


Figure 82 . Deux modèles possibles d'intersection de marches proposés par PANDEY [238]. La taille des points indique la position des atomes sous la surface, les plus larges représentant les atomes de surface.

En effet, ses mesures ne sont compatibles ni avec un modèle de sillons ni avec un modèle de défauts, car la double couche de surface semble manquer sur une grande partie de la cellule élémentaire 7 x 7. Il présente alors un modèle de régions triangulaires (figure 81c), qui occupent la moitié des cellules. Ce modèle confirme ainsi l'hypothèse de l'existence de microdomaines avancée par PHILLIPS [234].

Ce résultat important est à l'origine de nouvelles études théoriques [235,236], mais également expérimentales [237]. Celles-ci permettent de préciser la forme, les dimensions et l'orientation des ilôts triangulaires.

Enfin, les progrès récents réalisés dans la compréhension de la reconstruction (2 x 1) avec le modèle de chaînes π de PANDEY [217] ne remettent pas en cause tous les développements précédents pour la surface Si (111) 7 x 7 faits en liaison avec la surface Si (111) 2 x 1, ainsi que leurs évolutions vers un arrangement en forme de dallage triangulaire pour la surface Si (111) 7 x 7. En effet, rien ne s'oppose à ce que chaque terrasse triangulaire se reconstruise localement suivant un modèle de chaînes π . Par ailleurs, PANDEY [238] apporte des éléments nouveaux et intéressants grâce à ses dernières suggestions basées sur des considérations purement topologiques. Des reconstructions de marches seraient en effet à l'origine, d'une part de l'orientation des marches créées au moment du clivage et observées sur la surface 2 x 1, et d'autre part de la structure en larges terrasses triangulaires proposée pour la surface 7 x 7 (figure 82).

A la suite de nos résultats en photoémission angulaire, nous sommes en mesure d'affirmer que la surstructure Si (111) 7 x 7 est caractérisée par deux états de surface non dispersifs situés au voisinage du sommet de la bande de valence et par une très faible densité d'états au voisinage du niveau de Fermi E_F. Ces résultats laissent supposer une similitude des propriétés des états électroniques de surface entre les deux reconstructions 7 x 7 et 2 x 1 de la surface Si (111). Cela nous a permis d'avancer l'hypothèse d'un arrangement local de type ondulé voisin de celui de la surface Si (111) 2 x 1, à l'époque où le modèle en sillons était toujours admis pour celle-ci.

Ces résultats s'inscrivent dans la première étape qui semble marquer l'évolution de la compréhension de la surface Si (111) 7 x 7, au cours de ces deux dernières années . Elle se traduit par la prise de conscience de l'inadéquation du modèle de lacunes pour décrire la reconstruction 7 x 7 et de l'existence probable de déplacements de type ondulation comme pour la surface Si (111) 2 x 1. La deuxième étape se poursuit actuellement avec l'élaboration d'arrangements plus complexes qui font intervenir de larges zones triangulaires et des reconstructions de marches en liaison avec le nouveau modèle de chaînes π de PANDEY proposé pour la surface Si (111) 2 x 1. Très récemment, des expériences en microscopie par effet tunnel suggèrent cependant un modèle de type adatome (G. BINNIG et al, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 120).

III. – CONCLUSION

Notre ambition initiale est largement satisfaite. En effet, nos résultats, dont la plupart ont été publiés [225,239-243], nous ont permis d'acquérir une bonne connaissance de la structure électronique de la surface (111) du silicium. D'une part, nous avons mis clairement en évidence et précisé l'importante influence de la préparation de la surface sur les propriétés électroniques superficielles. D'autre part, pour les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7 de la surface propre, nous avons déterminé l'origine et la nature des états électroniques de surface, situés au voisinage du sommet de la bande de valence, et examiné de façon approfondie leur structure de bande. La comparaison avec les calculs devenant alors possible, nous avons réalisé :

- pour la surface 2 x 1, un accord satisfaisant avec les bandes calculées dans le cadre du nouveau modèle de chaînes π de PANDEY optimisé par NORTHRUP et COHEN.

- pour la surface 7 x 7, que des progrès restent encore à faire. Les similitudes que nous observons entre les deux reconstructions et l'interprétation proposée (un arrangement de type ondulation) sont cohérentes avec les récents modèles de dallage triangulaire qui feraient intervenir des reconstructions de marches et éventuellement des réarrangements de type 2 x 1.

Ainsi, nous pensons avoir acquis une bonne connaissance des propriétés électroniques et structurales de la surface propre Si (111).

E - LA SURFACE EN INTERACTION AVEC Ag ET Au

I. — Introduction
II. — Quelques rappels
III. — Etude du système Ag-Si (111)
IV. — Etude du système Au-Si (111)
V. — Etude de l'adsorption d'oxygène
VI. — Conclusion

I. – INTRODUCTION

Après avoir analysé les propriétés électroniques de surface de la face (111) du silicium, il nous a paru intéressant d'observer l'influence d'une autre espèce chimique et les modifications induites par la coexistence des deux matériaux. Ainsi, nous avons entrepris l'étude par photoémission angulaire du dépôt d'un métal (argent et or) sur la surface Si (111) 7 x 7. Plusieurs considérations nous ont guidés dans le choix d'un tel système.

L'intérêt physique des systèmes métal-semiconducteur se justifie par ses applications pratiques dans de nombreux dispositifs électroniques, dont la miniaturasition de plus en plus poussée impose une connaissance approfondie de leurs propriétés aussi bien électroniques que cristallochimiques. Cela provoque sur le plan fondamental et expérimental une littérature très abondante.

Les états électroniques de surface jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de formation des barrières Schottky et justifient sur le plan théorique cette littérature importante. En effet, très vite on s'est aperçu que la hauteur de barrière n'était pas égale à la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur, comme l'avait initialement proposé SCHOTTKY[244]. Il semblait plutôt, comme le suggérait BARDEEN, [109] que la hauteur de barrière était imposée par les états de surface intrinsèques au semiconducteur, et qu'elle était indépendante de la nature du métal déposé. Cependant, cette explication a été remise en question par les matériaux semiconducteurs qui ne possèdent pas d'états de surface dans la bande interdite. C'est ainsi que les physiciens ont été alors amené à considérer la barrière Schottky en fonction de l'ionicité du semiconducteur : pour les matérieux covalents comme le silicium, la hauteur de barrière ne dépend pas du métal alors qu'elle en dépend fortement pour les composés ioniques [245,246].

Par ailleurs, la préparation de la surface joue également, sur le plan expérimental, un rôle essentiel, qui explique la grande dispersion des résultats de travaux très nombreux. L'affinement des techniques d'études des surfaces (ultravide, moyens d'analyse et de contrôle in situ) est alors à l'origine de multiples et nouvelles investigations, notamment pour l'analyse de l'influence des propriétés superficielles de substrat et de la nature du métal, sur les modes de croissance. Puis, les études fondamentales tendent de plus en plus à examiner les premiers stades de la croissance afin de dégager les processus essentiels. Elles mettent l'accent principalement sur les propriétés cristallochimiques, les propriétés électroniques restant souvent peu explorées.

Grâce à la photoémission angulaire et au rayonnement synchrotron, nous avons déjà pu préciser les propriétés des états électroniques de surface du silicium (111) situés au voisinage du sommet de la bande de valence. Nous avons donc pensé que l'utilisation de ces techniques dans l'étude des systèmes Ag-Si et Au-Si pouvait apporter sa contribution dans l'examen des propriétés des systèmes métal-semiconducteur.

Figure 83 : Quelques caractéristiques des matériaux étudiés[247,248]

	ARGENT	OR	SILICIUM	OXYGENE
configuration électronique atomique	$4d^{10}\ 5s^1$	$5d^{10}\ 6s^1$	$3s^2\ 3p^2$	$2s^2 2p^4$
diamètre covalent (Å)	2,68	2,68	2,34	1,46
diamètre atomique (Å)	2,88	2,92	2,64	
diamètre ionique (Å)	2,52	2,74	5,40	2,80
électronégativité (Pauling)	1,9	2,4	1,8	3,5
point de fusion (° C)	960.8	1063	1420	– 218
paramètre cristallin (Å)	4,0862	4,07825	5,4307	

Rappelons que, la surface (111) propre du silicium a l'avantage de présenter deux reconstructions (2 x 1 ou 7 x 7) suivant la méthode de préparation (paragraphe B.II). Pour les commodités de l'expérimentation, nous avons opté pour la surstructure 7 x 7 stable, de cristaux préalablement polis mécaniquement et chimiquement. Une fois obtenu, ce type de surface est en effet facile à restaurer in situ sans casser le vide, ce qui permet de systématiser les mesures. C'est une des raisons pour laquelle elle est souvent préférée à la surstructure métastable 2 x 1 de la surface clivée, qui de surcroît peut présenter des défauts en densité incontrôlable. Enfin, contrairement aux cristaux clivés, les matériaux polis, puis nettoyés, peuvent être d'épaisseur très réduite et de grande surface. Cette géométrie est donc favorable à une application de production de composés électroniques qui utilisent le silicium comme support.

Le choix de l'argent et de l'or s'est imposé par des considérations assez évidentes. Ce sont deux métaux qui, d'une part se rencontrent dans la technologie des composants électroniques, et d'autre part, peuvent présenter un intérêt théorique pour l'étude de l'interface métal-semiconducteur. Sur un plan purement expérimental, ce sont des matériaux faciles à évaporer. Par ailleurs, l'argent et l'or déposés sur le silicium ont déjà fait de nombreuses investigations et leurs structures cristallographiques, qui varient avec la température et l'épaisseur du dépôt, sont relativement bien connues. A la suite des études déjà entreprises, il ressort que les propriétés des deux systèmes Ag-Si et Au-Si diffèrent, malgré les caractéristiques électroniques assez voisines des deux métaux. Ainsi, il semble acquis qu'à température ambiante l'interface Ag-Si soit abrupte tandis que le silicium diffuse à travers le film d'or.

Il est évident que notre étude des premiers stades de la croissance demeure fondamentale et donc très éloignée des préoccupations technologiques. Notre ambition consiste à étudier la corrélation entre :

- ***les propriétés cristallographiques*** : structure ordonnée ou désordonnée selon la température, la nature et la quantité de métal déposé .

- ***les propriétés électroniques*** : modifications des états électroniques de surface du silicium ; détermination des caractéristiques électroniques au voisinage de la surface du système métal-semiconducteur .

Elle consiste également à examiner comment seront modifiées ces propriétés par la présence d'oxygène. La présentation de nos travaux comprend quatre chapitres. Nous résumons tout d'abord les résultats antérieurs, dont notre étude est la suite logique. Ensuite, nous développons les résultats obtenus sur le système Ag-Si puis sur le système Au-Si, en insistant sur l'influence de la température. Enfin, nous examinons l'action de l'oxygène. En conclusion, nous tentons de dégager quelques résultats généraux sur les propriétés des interfaces métal noble-silicium.

II. – QUELQUES RAPPELS

Les propriétés électroniques des deux systèmes métal-semiconducteur Ag-Si et Au-Si que nous avons étudiées, sont à l'origine d'un grand nombre d'études dû aux multiples combinaisons des facteurs suivants : structure et qualité initiales du substrat - face cristalline - épaisseur du dépôt - température du substrat pendant la croissance ou après dépôt - techniques variées.

Avant de rapporter nos résultats, nous nous proposons de faire le point sur les connaissances acquises, à l'époque où furent entrepris nos travaux, afin de mieux les situer dans le contexte des recherches sur les interfaces. Quelques données sur les matériaux étudiés sont rappelées dans le tableau de la figure 83.

1. – LE SYSTEME Ag-Si (111)

Dans la synthèse des résultats que nous allons présenter, nous avons distingué les dépôts réalisés à température ambiante et ceux subissant un traitement thermique, car ils impliquent des mécanismes de croissance différents.

a - Dépôts à température ambiante

SPIEGEL [249] fait figure de pionnier avec ses travaux en DEL publiés dès 1967. Dans le domaine de la monocouche ($\Theta = 1$mc), l'adsorption se fait d'une façon désordonnée comme en témoignent la disparition progressive de la surstructure 7 x 7 et l'augmentation graduelle du fond continu. Pour des recouvrements plus importants, la croissance de plans denses (111) d'argent se développe en épitaxie sur le substrat de silicium.

BAUER et POPPA [250,251] combinent spectroscopie AUGER, DEL et mesures de thermodésorption et spectroscopie de masse. Dans les premiers stades de la croissance ($\Theta \leqslant 5$ mc) ils notent une variation linéaire des signaux AUGER du silicium et de l'argent.

A partir d'une étude en spectroscopie AUGER, HOUSLEY et al [252] déduisent un mécanisme de croissance de STRANSKI-KRASTANOV, c'est-à-dire, croissance d'une couche bidimensionnelle (2D) puis celle de cristallites tridimensionnels (3D). Il s'agit d'une situation intermédiaire entre un mode de croissance tridimensionnel (mécanisme de VOLMER-WEBER) et un mode de croissance couche par couche (mécanisme de FRANK-VAN DER MERWE) comme l'illustre la figure 84. Ils concluent à une densité de cristallites très élevée et notent que les défauts de surface affectent la transition croissance de la première couche → formation d'ilôts. Ils mettent aussi en évidence une structure induite par un processus AUGER impliquant un état d'interface Ag-Si.

Les travaux de LELAY et al, sur des cristaux clivés de surstructure 7 x 7, apportent une contribution importante à l'étude des interfaces métaux nobles-silicium. Leurs premiers résultats [253] ont été obtenus par DEL et diffraction d'électrons rapides. L'ordre 7 x 7 ne disparaît qu'au delà de $\Theta = 3$ mc, où une surstructure métastable $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ apparaît faiblement. A forts recouvrements, les observations témoignent d'une croissance de plans (111) d'argent avec une certaine désorientation entre les axes des faces (111) d'argent et de silicium. Toutefois, celle-ci n'est pas retrouvée dans des études ultérieures faites avec la spectroscopie AUGER [254]. Ces auteurs proposent le mécanisme suivant : une première couche uniforme 2D complète pour $\Theta = 2/3$ mc (avec l'observation d'un ordre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ très diffus) suivie d'une croissance couche par couche du type de FRANK-VAN DE MERWE sans interdiffusion (comme le suggère la forme inchangée du pic AUGER du silicium).

WEHKING et al [255,256] sont les seuls à combiner in situ des analyses en photoémission intégrée, DEL et spectroscopie AUGER. Ils observent la persistance de la coordination 7 x 7 jusqu'à $\Theta = 1$ mc. L'édification de la couche métallique se développe dans le modèle de STRANSKI-KRASTANOV avec la complétion de la première couche à $\Theta = 1$ mc suivi de la formation d'un nombre réduit d'ilôts de grande taille. En outre, on peut suivre l'évolution en intensité et en forme de l'émission des bandes 4d de l'argent situées entre 4 et 8 eV sous le niveau de Fermi, le reste du spectre demeurant inchangé.

En restant dans le cadre de résultats de photoémission, il est intéressant de citer le travail effectué (1979) par Mc KINLEY et al [257], car il s'agit d'une analyse par photoémission angulaire. C'était d'ailleurs la seule existante quand nous avons commencé notre étude.

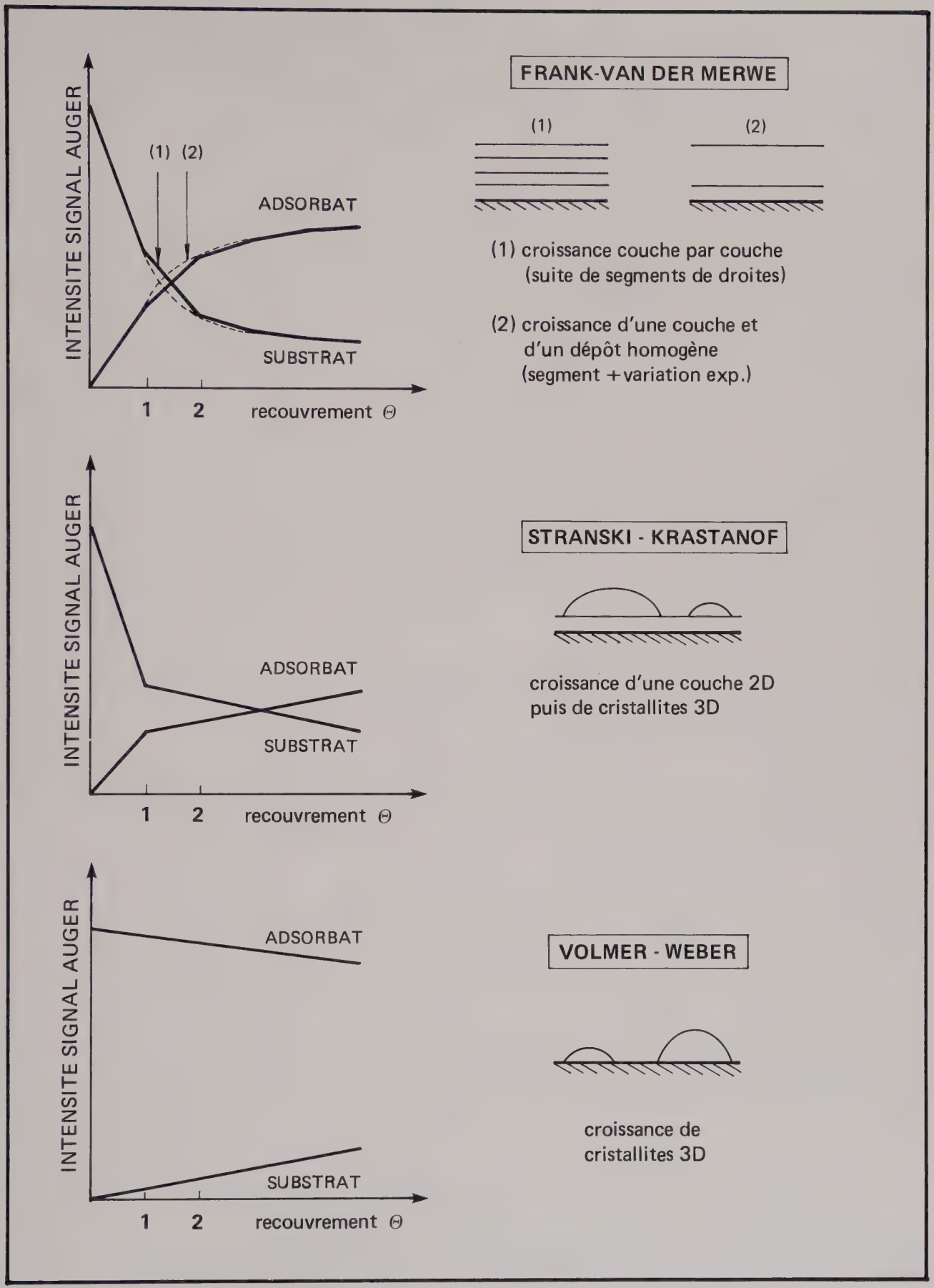


Figure 84 : Evolution des signaux AUGER et mécanismes de croissance associés

Toutefois, ils évaporent l'argent sur la surstructure 2 x 1 de cristaux clivés. Leurs investigations s'étendent sur une large gamme de recouvrements et d'angles d'analyse. Ces auteurs retiennent un mécanisme de type de STRANSKI-KRASTANOV c'est-à-dire une première couche uniforme non structurée où sont dispersés des atomes d'argent sans interaction entre eux, puis épitaxie de domaines Ag (111) tournés de 60° les uns par rapport aux autres.

Il convient de mentionner également les résultats du groupe de Marseille avec lequel nous avons collaboré. Leur analyse de dépôts d'argent sur la surstructure 7 x 7 de cristaux clivés, par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents [258] montrent deux structures à 4,6 et 7,1 eV, pour des dépôts aussi faibles que 2/3 mc. Puis, ces deux structures atteignent les positions de l'argent massif (4 et 7,5 eV) pour $\Theta = 2,5$ mc, recouvrement au-delà duquel le spectre n'évolue plus. Dans un calcul de liaisons fortes, [259], la forme de la bande d est discutée en termes d'intéractions Ag-Ag et Ag-Si. Enfin, ils signalent que la microscopie électronique à balayage [260] ne peut pas vraiment s'appliquer à des dépôts à froid épais (30 mc), car l'argent semble croître sous forme de cristallites très petits et de densité très élevée.

Pour résumer, au moment où notre étude est entreprise, nous savons que :

- l'interprétation des expériences a subi l'évolution suivante : certains auteurs [252,255,256,260] ont d'abord considérée un mode de croissance STRANSKI-KRASTANOV, soit une première couche bidimensionnelle puis des cristallites 3D et ce, à partir de la surstructure 7 x 7 de cristaux polis. Puis, la variation des signaux AUGER du silicium [253,254] et celle des spectres de pertes [258,259] sont interprétées comme une croissance d'argent selon le mécanisme couche par couche de FRANK-VAN DER MERWE et ce, sur la surstructure 7 x 7 de cristaux clivés. Mais ces spectroscopies ne paraissent pas distinguer entre un modèle de STRANSKI-KRASTANOV avec des cristallites très étendus et un modèle couche par couche de FRANK-VAN DER MERWE.

- d'après de nouvelles mesures [261], ce dernier mécanisme semblerait cependant se confirmer : les atomes d'argent déposés à froid forment des plans (111) denses sur la première couche amorphe.

- l'argent réagit peu avec le silicium : ni diffusion, ni formation d'alliage. L'interface est considérée comme abrupte.

- il demeure une controverse sur la complétion de la première couche d'argent ($\Theta = 2/3$ [253,254] ou 1 [255,256]). Mais, dans les premiers stades du dépôt, la dispersion de ces résultats peut provenir des modes différents de préparation de la surface. Quoi qu'il en soit, la première couche ne se situe pas à $\Theta = 1,8$ mc (correspondant à une couche compacte). Cela laisse supposer que la première couche amorphe est constituée de domaines sur lesquels se condensent les couches compactes.

- *les propriétés électroniques ont été très peu étudiées par photoémission.*

- il apparaît que les couches édifiées à froid sont métastables : les observations en microscopie électronique des répliques de transfert sont malaisées car les couches 2D s'agglomèrent sur la réplique [262]. De plus, le recuit modifie très profondément les couches déposées à température ambiante, comme nous allons l'évoquer dans le paragraphe suivant.

b - Influence de la température

L'interface Ag-Si peut être soumise à un traitement thermique selon deux méthodes : on peut réaliser, soit des dépôts sur substrat chaud, soit des dépôts à température ambiante suivis d'un recuit. Dans les deux cas, il semble admis que le mécanisme de croissance relève d'un modèle STRANSKI-KRASTANOV : c'est-à-dire la formation de cristallites 3D sur une couche 2D structurée.

Les investigations de BAUER et POPPA [250,251] montrent, pour une température supérieure à 200°C, la disparition de la coordination 7 x 7 et l'apparition d'une structure 3 x 1 (liée à la qualité de la surface de départ), qui fait place à un ordre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° pour $\Theta \simeq 1,3$mc. A forts dépôts (18 mc à 250°C), des plans Ag (111) se développent en orientation épitaxique parallèle avec les plans Si (111). A la suite de leurs analyses AUGER, ils déduisent un mécanisme de STRANSKI-KRASTANOV.

LE LAY et al [254,262,263] obtiennent des conclusions sensiblement analogues, à partir de mesures AUGER plus systématiques en adsorption et désorption combinées. Néanmoins, les phases 3 x 1 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ présentent un maximum de visibilité respectivement pour $\Theta = 1/3$ et 2/3 mc. De leurs observations DEL, ils proposent un modèle de structure superficielle en nid d'abeilles, où les atomes d'argent saturent les liaisons pendantes des atomes de la dernière couche en se plaçant au-dessus des hexagones du silicium. La cellule élémentaire qui a la forme d'un losange, est tournée de 30° par rapport à celle du silicium (figure 85a) . La croissance ($T > 200$°C) se poursuit sans interdiffusion sur la couche 2D, avec le développement de cristallites 3D d'argent en épitaxie parallèle.

WEHKING et al [255,256] observent également la croissance d'une couche 2D de surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° , mais complète à $\Theta = 1$mc, puis la croissance d'ilôts 3D, de densité différente selon la température du dépôt. Ils suggèrent un modèle cristallographique différent, avec des trimères d'argent comme l'illustre la figure 85b . Les spectres de photoémission intégrée montrent la disparition des états situés au voisinage du niveau de Fermi E_F, le développement d'une structure à - 1eV sous E_F avec l'instauration de l'ordre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, et les modifications de l'émission des bandes d de l'argent.

On peut ajouter que ces structures ordonnées ont fait l'objet d'une remarquable étude menée par GOTOH et INO [264], à partir de mesures systématiques en diffraction d'électrons rapides. Leurs résultats les ont amenés à établir un diagramme détaillé des phases cristallines, en fonction de la température du substrat et du taux de recouvrement.

Pour terminer, les spectres de pertes d'énergie d'électrons lents à $T > 250$° C ressemblent à ceux enregistrés à température ambiante jusqu'à $\Theta = 1$mc [258] Des recouvrements importants ($\Theta \gtrsim 30$ mc) sont nécessaires pour obtenir le spectre de l'argent massif. Les observations au microscope électronique à balayage [260] montrent que la densité de cristallites est d'autant plus faible que la température du substrat est plus élevée.

Pour conclure, nous pouvons dire que :

- le dépôt d'atomes sur substrat chaud (ou recuit) se fait selon un mécanisme de type STRANSKI-KRASTANOV : croissance d'ilôts 3D sur une première couche 2D ordonnée.

- une controverse subsiste quant à la stoechiométrie de cette couche intermédiaire et les modèles proposés sont rares et incertains.

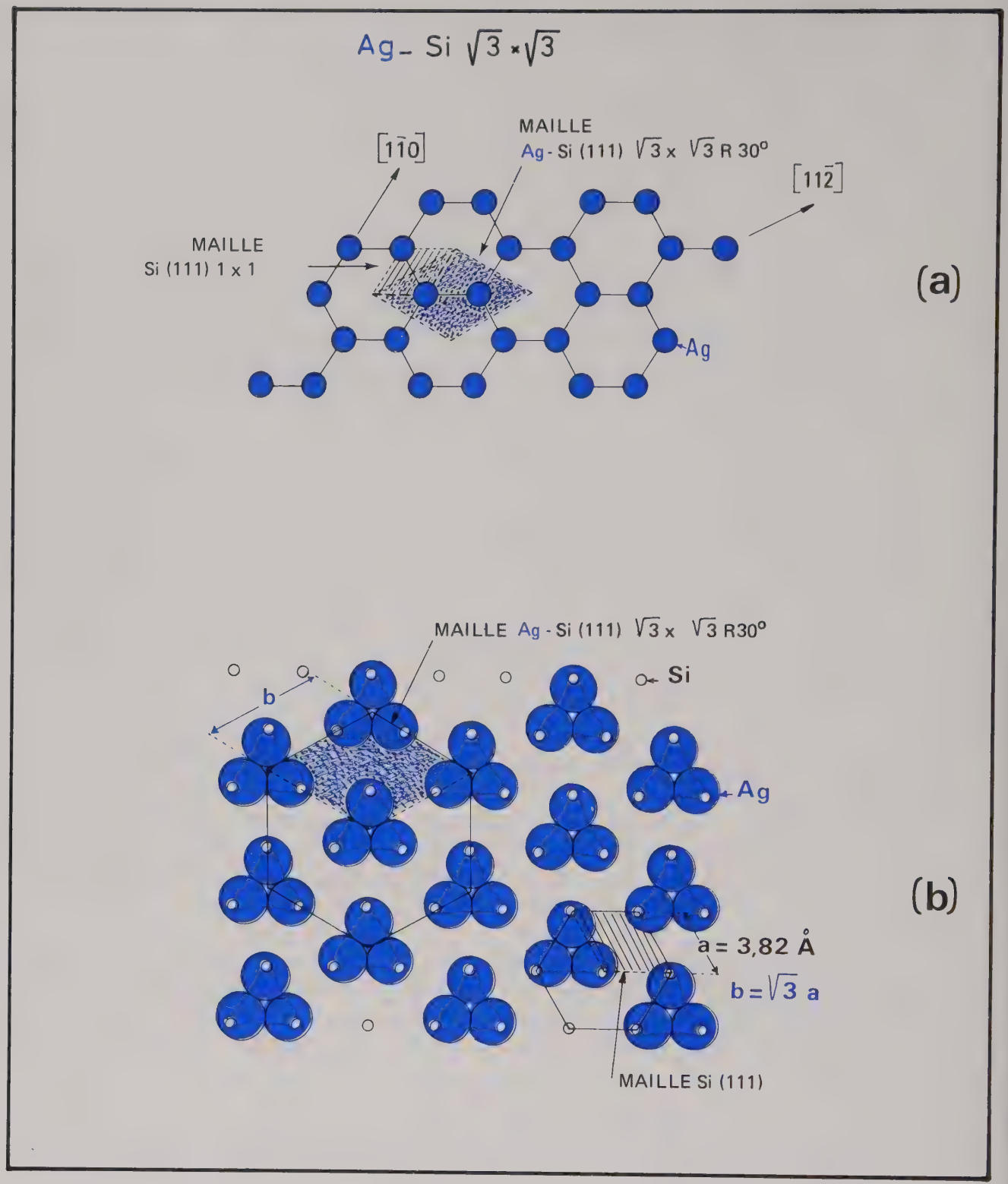


Figure 85 : Modèles atomiques pour Ag - Si (111) $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$ R30°
a - d'après LELAY et al [262] avec recouvrement $\Theta = 2/3$ mc
b - d'après WEKHING et al [256] avec recouvrement $\Theta = 1$ mc

- *la sturcture électronique demeure mal connue.* Ainsi, la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents ne distingue pas entre dépôts à froid et à chaud pour des recouvrements d'environ une monocouche.

2. – LE SYSTEME Au-Si (111)

La synthèse chronologique des résultats obtenus sur l'interface Au-Si (111) 7 x 7 emprunte le même schéma que celui choisi pour l'interface Ag-Si. Nous évoquons d'abord les travaux effectués sur les dépôts d'or réalisés à température ambiante, avant de parler de l'influence de températures plus élevées. On constate que, historiquement, les premières analyses portent sur des films épais. Assez rapidement, les études sont entreprises sur des épaisseurs plus faibles, utilisant des techniques de caractérisation de propriétés de surface essentiellement cristallochimiques. Il ressort enfin que le nombre restreint de groupes qui se sont intéressés aux propriétés de cette interface fournit un large éventail d'interprétations prouvant la complexité de ce système.

a - Dépôts à température ambiante

Il semble que ce soit au groupe japonnais, HIRAKI et al, que revient le mérite d'avoir ouvert la série de travaux sur l'interface Au-Si [265]. Leurs nombreuses investigations ont pour origine une expérience aux résultats particulièrement surprenants. Ils ont remarqué, en effet, qu'un substrat de silicium propre recouvert d'un film d'or (2000 Å), puis chauffé (100-500°C) dans une atmosphère oxydante, donne lieu à la formation, en surface, d'une couche de Si 0_2 (1000 Å) [266]. Cette même épaisseur d'oxyde sur un substrat pur exempt d'or, exige un chauffage du cristal de plusieurs heures à 1200°C. Leurs premières études du système Au-Si sont faites par rétrodiffusion d'ions sur des films épais (500-1000 Å). Elles sont suivies par des expériences en spectroscopie AUGER sur des dépôts minces [267] ou épais [268,269]. Ils déduisent que l'interface est fortement alliée avec une migration des atomes de silicium à travers les films d'or (figure 86). La formation de ce silicium se trouve confirmée par les études en DEL et spectroscopie AUGER de GREEN et BAUER [270] sur des films de plusieurs centaines d'Angströms.

Comme pour le système Ag-Si, les travaux entrepris par les équipes de Marseille sur l'interface Au-Si apportent des informations précieuses et détaillées. LE LAY et al[262,271] remarquent que les taches fractionnaires de la surstructure 7 x 7 disparaissent pour $\Theta = 1$ mc, valeur à laquelle la variation de l'intensité du signal AUGER présente une cassure. Au-delà, le diagramme DEL 1 x 1 comme les raies en diffraction d'électrons rapides, s'estompent pour laisser place à un fond continu diffus. A $\Theta = 4$ mc, la transition AUGER Si (LVV) à 92 eV s'élargit et se dédouble en deux pics à 90 et 95 eV. Ils attribuent ces variations à une adsorption désordonnée dans le domaine de la monocouche, puis à la formation de couches mixtes Au-Si, enfin au développement de cristallites d'or 3D.

Des résultats semblables sont obtenus par CROS et al [272-274] qui précisent, pour de plus forts dépôts ($\Theta \simeq 80$ mc), le profil de l'interface par un bombardement d'ions argon. Ils confirment les premières suggestions de HIRAKI et al [268] en trouvant : une ségrégation d'atomes de silicium en surface, puis une zone d'or pur , enfin une région de transition Au-Si (15 Å) au voisinage du substrat de silicium. Au moyen de mesures en pertes d'énergie d'électrons lents, ils précisent également les toutes premières phases du dépôt. Les transitions impliquant les états de surface disparaissent dès $\Theta = 0{,}5$ mc, tandis qu'une nouvelle structure apparaît à 7,5 eV. Au-delà de $\Theta = 12$ mc, sa position est celle de l'or pur (6 eV). Ils considèrent, pour $\Theta \simeq 1 - 1{,}5$ mc, une zone alliée riche en or. Au-delà de ce recouvrement, l'or se dépose

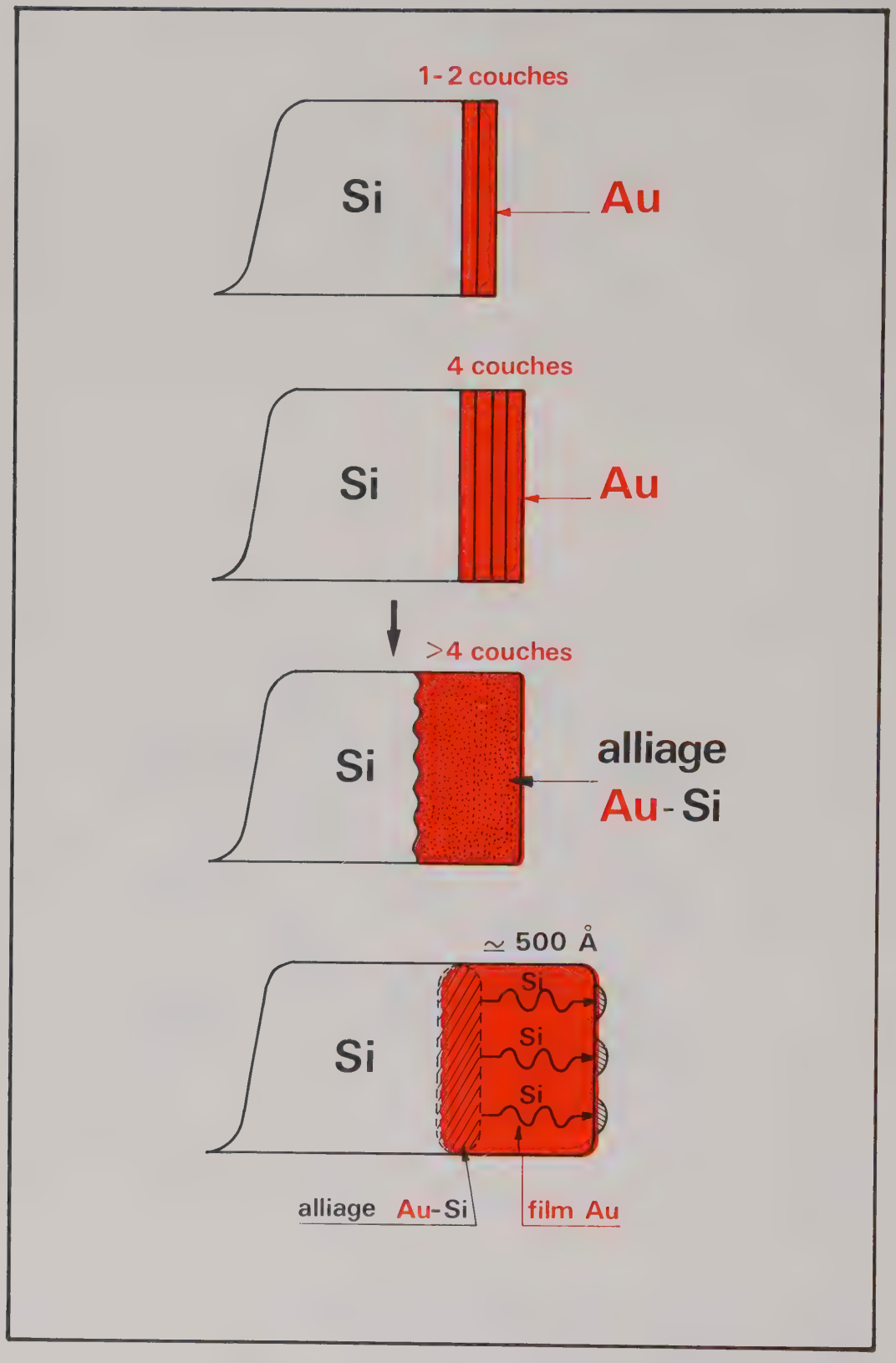


Figure 86 : Croissance de l'or à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7 d'après HIRAKI et al [265,269,275]

selon un mécanisme couche à couche, voisin de celui de FRANK-VAN DER MERWE.

Le groupe japonnais [275] poursuit ses travaux et s'intéresse à des recouvrements plus faibles, en combinant les trois spectroscopies utilisées par CROS et al. Leurs principales conclusions sont les suivantes : pour $\Theta \lesssim 2$ mc, le substrat de silicium est très perturbé par le film d'or. Les interactions Au-Si ne deviennent notables qu'à partir d'une épaisseur critique de 5 mc où l'or et le silicium forment rapidement un alliage amorphe (figure 86).

D'autres équipes procèdent à des études par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents [276-278]. A la suite d'observations assez analogues à celles de CROS et al, le groupe Frascati [277,278] donne une description différente de l'interface : pour $\Theta = 1$ mc la couche de surface est riche en atomes de silicium. A $\Theta = 7$ mc, se forme l'alliage Au-Si, identifiable par le dédoublement du pic AUGER. Il faut noter que la croissance est faite sur la surstructure 2 x 1 de cristaux clivés.

A notre connaissance, aucune étude de photoémission n'a été publiée sur le système Au-Si (111) 7 x 7. Toutefois, il existe des investigations détaillées sur les propriétés électroniques de l'interface Au-Si (111) 2 x 1 [279-282] notamment avec l'emploi du rayonnement synchrotron [279-281]. BRAICOVICH et al [280-282], en particulier, trouvent un processus d'interdiffusion considérable quel que soit le recouvrement. Dans les tous premiers stades de la croissance ($\Theta < 1{,}5$ mc), ils concluent à des atomes d'or dispersés dans la zone de surface riche en silicium. Pour de très forts dépôts (150 mc), ils n'observent toujours pas le spectre caractéristique de l'or pur. Enfin remarquons que ce sont des expériences qui ne sont pas résolues angulairement, et faites sans caractérisation DEL .

En définitive, de toutes ces analyses, on peut retenir que :

- des atomes d'or déposés à température ambiante sur une surface Si (111) 7 x 7 engendrent un mécanisme important d'interdiffusion entre les deux matériaux.
- dans le domaine de la monocouche, cette interface diffuse est amorphe et désordonnée, de composition très controversée.
- pour des dépôts importants ($\simeq 100$ Å), la couche de surface paraît composite à savoir : une partie centrale constituée d'or pur, entre une région alliée Au-Si au voisinage du substrat et une zone de surface où ségrèguent des atomes de silicium.
- dans la gamme de recouvrements intermédiaires se développerait un mécanisme de croissance de type FRANK-VAN DER MERWE.
- ***il n'existe aucune expérience de photoémission sur le système Au-Si (111) 7 x 7*** et les interprétations des résultats obtenus par spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons lents sont très contradictoires.

a - Influence de la température

Il semble à peu près admis qu'à haute température, l'or croit sur la surface Si (111) comme le fait l'argent, c'est-à-dire, selon le mécanisme de STRANSKI-KRASTANOV : formation de cristallites 3D sur une couche intermédiaire structurée. D'une façon générale, les résultats concernent surtout des dépôts importants et impliquent plutôt la surstructure 2 x 1.

Dans ce bref aperçu historique, il convient de citer tout d'abord BAUER et POPPA [250]. Ils montrent qu'un dépôt fait sur substrat chaud (ou un dépôt fait à froid puis

recuit à une température $\gtrsim$ 200°C), présente avec un recouvrement croissant, la séquence de surstructures : 5 x 1, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° et 6 x 1.

LE LAY et al [262,263,271,283] précisent la valeur de saturation de chacune de ces surstructures à l'aide d'analyses AUGER et de mesures en désorption isotherme : les surstructures 5 x 1, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et 6 x 1 sont complètes respectivement à $\Theta = 2/5$, 1 et 1,5 mc. Au delà, sur la couche mixte ainsi formée, les auteurs montrent que les ilôts d'or reposent en épitaxie parallèle. Des arrangements géométriques sont proposés : pour l'ordre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, ils retiennent des trimères d'or occupant un tiers des sites du substrat et placés dans les creux profonds de la surface Si (111). Enfin, le dédoublement du pic AUGER silicium disparaît dès 100°C avec la structuration progressive de la couche amorphe formée à température ambiante.

CROS et al [272,274] remarquent aussi que les dépôts à température ambiante ne sont pas stables. Pour les forts dépôts, ils distinguent différents mécanismes selon la température : pour un chauffage modéré, les atomes de silicium diffusent vers la surface. Puis, pour une température supérieure ($\gtrsim$ 400°C) qui varie d'un échantillon à l'autre, la couche d'or s'agglomère sous forme de cristallites. Pour $\Theta < 1,5$ mc, la composition de l'alliage est voisine de celle de l'eutectique. Le spectre de pertes, identique à celui donné par une couche amorphe réalisée à froid, n'évolue plus si le recouvrement augmente.

PERFETTI et al [277,278] avec les mêmes techniques procèdent à des analyses semblables sur un substrat Si (111) 2 x 1 et déduisent des interprétations analogues. Ils estiment néanmoins que la couche intermédiaire, qui supporte les ilôts d'or, est riche en atomes de silicium.

L'effet de la température sur la photoémission de l'interface Au-Si demeure très peu étudié. On peut seulement mentionner que BRAICOVICH et al [280-282] examinent, sur les niveaux de coeur Au 4f et Si 2p, l'influence d'un recuit de 50 mc d'or [280] déposés sur un cristal clivé de surstructure 2 x 1. Ils considèrent la zone de surface plus riche en silicium et ne mettent en évidence, ni composition eutectique, ni agglomération d'or en surface. Cela est confirmé par une étude de la bande de valence [282] en fonction de la température de recuit d'un film plus mince ($\Theta = 10$ mc).

Finalement, il semble que :

- dans la première phase de la croissance ($\Theta < 1,5$ mc), l'influence la température se traduit par une restructuration de la couche de surface dont la composition chimique reste mal connue. L'arrangement atomique dépend du taux de recouvrement, de la température et de la qualité du substrat.

- pour les forts dépôts, une controverse demeure également sur la nature de l'interface et sur l'existence de cristallites. Il semble que l'interface soit diffuse.

- ces phénomènes physiques se produisent indifféremment, soit pour un dépôt d'or sur un substrat de silicium chauffé, soit pour un film d'or préalablement déposé à température ambiante puis recuit

- ***les propriétés électroniques ont été très peu étudiées par photoémission.*** Comme pour l'argent, les pertes électroniques ne distinguent pas entre croissance à froid et à chaud dans le domaine de la monocouche.

3. – CONCLUSION

Quand nous avons entrepris notre étude sur les systèmes Ag-Si (111) et Au-Si (111) il paraissait à peu près admis (figure 87) que :

- ***dans le domaine de la monocouche,*** il se forme d'abord une première couche bidimensionnelle :

  - amorphe, désordonnée au sens de la DEL, si le dépôt est réalisé à température ambiante, conduisant à un recouvrement :

    . homogène avec l'argent
    . inhomogène avec l'or

  - ordonnée, si le dépôt est réalisé sur un substrat chaud (ou si le dépôt, fait à température ambiante, est suivi d'un recuit). La surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ s'observe pour l'or comme pour l'argent.

- ***au delà de la monocouche,*** la croissance se poursuit selon un mécanisme de type

  - FRANK-VAN DER MERWE à température ambiante, c'est-à-dire, couche par couche, mais :

    . pour l'argent, ce sont des plans (111) denses ou des microcristallites très plates et orientées (111) de densité très élevée, sans interdiffusion

    . pour l'or, pour les premières couches peut-être. La forte diffusion de Si à travers le dépôt conduit à une zone de surface très inhomogène

  - STRANSKI-KRASTANOV à température élevée, c'est-à-dire, des cristallites tridimensionnelles en épitaxie parallèle sur la première couche d'adaptation.

Très schématiquement, la conclusion ultime est que l'argent induit une région interfaciale limitée, perturbant peu le substrat de silicium (interface abrupte). En revanche, l'or implique des modifications très profondes dans le cristal (interface diffuse).

Les rappels que nous avons présentés, révèlent également, que les propriétés électroniques de ces dépôts sont encore mal connues. La synthèse ci-dessus est basée essentiellement sur des analyses cristallochimiques. Certes, un certain nombre d'expériences en pertes électroniques existe, mais elles achoppent au niveau de la résolution dans le domaine de la monocouche, où elles ne distinguent pas entre cas amorphe et ordonné. Dès que le dépôt augmente, le spectre est celui du métal massif.

La photoémission angulaire nous paraît l'outil adapté pour affiner ces premiers résultats, et étudier la corrélation entre propriétés électroniques et cristallochimiques. Pour cela, sachant que, selon la température, l'interface présente une structure différente, nous avons choisi avec chaque métal de mener :

- une étude de la croissance à température ambiante

- une étude de l'influence de la température sur un dépôt d'une monocouche afin d'obtenir la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, en faisant varier les paramètres d'analyse habituels de la photoémission angulaire. Nous terminons en rapportant l'influence d'une forte exposition d'oxygène sur la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

Figure 87 : Propriétés cristallochimiques des systèmes Ag - Si et Au - Si connues à la fin des années 1970

	TEMPERATURE AMBIANTE	TEMPERATURE ELEVEE
ARGENT	PAS D'INTERDIFFUSION 1ère couche 2D amorphe complète à Θ { 2/3 (253,254) ou 1 (255,256) + croissance couche à couche ou croissance d'ilôts 3D $\Theta > 1$ = mécanisme ou FRANK - VAN DER MERWE STRANSKI - KRASTANOV	T > 250 °C 1ère couche 2D *structurée* { 3 x 1 ; $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° } complète à Θ = { 1/3 (254,262,263) ; 1/3 (250,251) ; 2/3 (254,262,263) ; 1 (255,256) } + croissance de cristallites 3D en épitaxie parallèle $\Theta > 1$ = mécanisme : STRANSKI - KRASTANOV
OR	INTERDIFFUSION couche amorphe et mixte (274) $\Theta < 1$ croissance couche à couche (275) $\Theta < 5$ zone de surface alliée (275) $\Theta > 5$ interface composite (268,272,274) $\Theta \simeq 80$	T > 400° C 1ère couche 2D *structurée* (250) { 5 x 1 ; $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° ; 6 x 1 } complète à Θ = { 2/5 ; 1 ; 1.5 } (et réf. 262,263,270,271) + croissance de cristallites 3D en épitaxie parallèle $\Theta > 1.5$ mécanisme : STRANSKI - KRASTANOV

II. – ETUDE DU SYSTEME Ag-Si (111)

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire et de discuter, les résultats obtenus en photoémission angulaire et nos observations en DEL et spectroscopie AUGER sur:

- la croissance de l'argent à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7.
- l'influence de la température sur un dépôt d'argent d'une monocouche.

Dans ces deux études, nous nous sommes efforcés de corréler propriétés électroniques et structurales, et nous nous sommes attaché à comparer nos résultats aux investigations récentes faites par ailleurs.

1. – CROISSANCE A TEMPERATURE AMBIANTE

a - Présentation des résultats

Nos observations en diffraction d'électrons lents peuvent être résumées de la façon suivante :

- jusqu'à un dépôt de l'ordre de la monocouche ($\Theta \simeq 1$ mc), nous distinguons toujours la surstructure 7 x 7 de départ mais celle-ci toutefois est estompée.
- au-delà de ce recouvrement, se développe la figure de diffraction de la structure 1 x 1.

La figure 88 présente l'évolution des courbes de photoémission pour des taux de recouvrement croissants de 2/3 à 13 monocouches réalisés à température ambiante. ***Les conditions expérimentales*** sont les suivantes :

- l'énergie des photons incidents est égale à 50 eV
- l'angle d'incidence de la lumière α est de 67,5° (angle par rapport à la normale à la surface de l'échantillon); la lumière est fortement polarisée p (figure 11). Le plan d'incidence de la lumière (211) n'est pas un plan miroir.
- les photoélectrons sont collectés dans la direction normale à la surface de l'échantillon ($\theta = 0°$).Dans ce cas, on examine le point $\bar{\Gamma}$ de la zone de Brillouin puisque $k_{//} = 0$.
- les échantillons sont faiblement dopés: $n = 1,1 \times 10^{14}$ cm $^{-3}$.

Ce sont les conditions d'analyse avec lesquelles l'état de surface des liaisons pendantes a une intensité maximale.

La position énergétique des structures est repérée par rapport au niveau de Fermi. Dans ces expériences sur les interfaces, la position du niveau de Fermi est obtenue à partir soit des niveaux de coeur Si (2p) (paragraphe D.I.1.a) soit d'un échantillon d'or. A partir de la position E_F, nous avons pu déduire la position du sommet de la bande de valence E_{BV}, à partir de la valeur $E_F - E_{BV} = 0,85$ eV, mesurée dans des expériences de spectroscopie de rendement de photoémission [30].

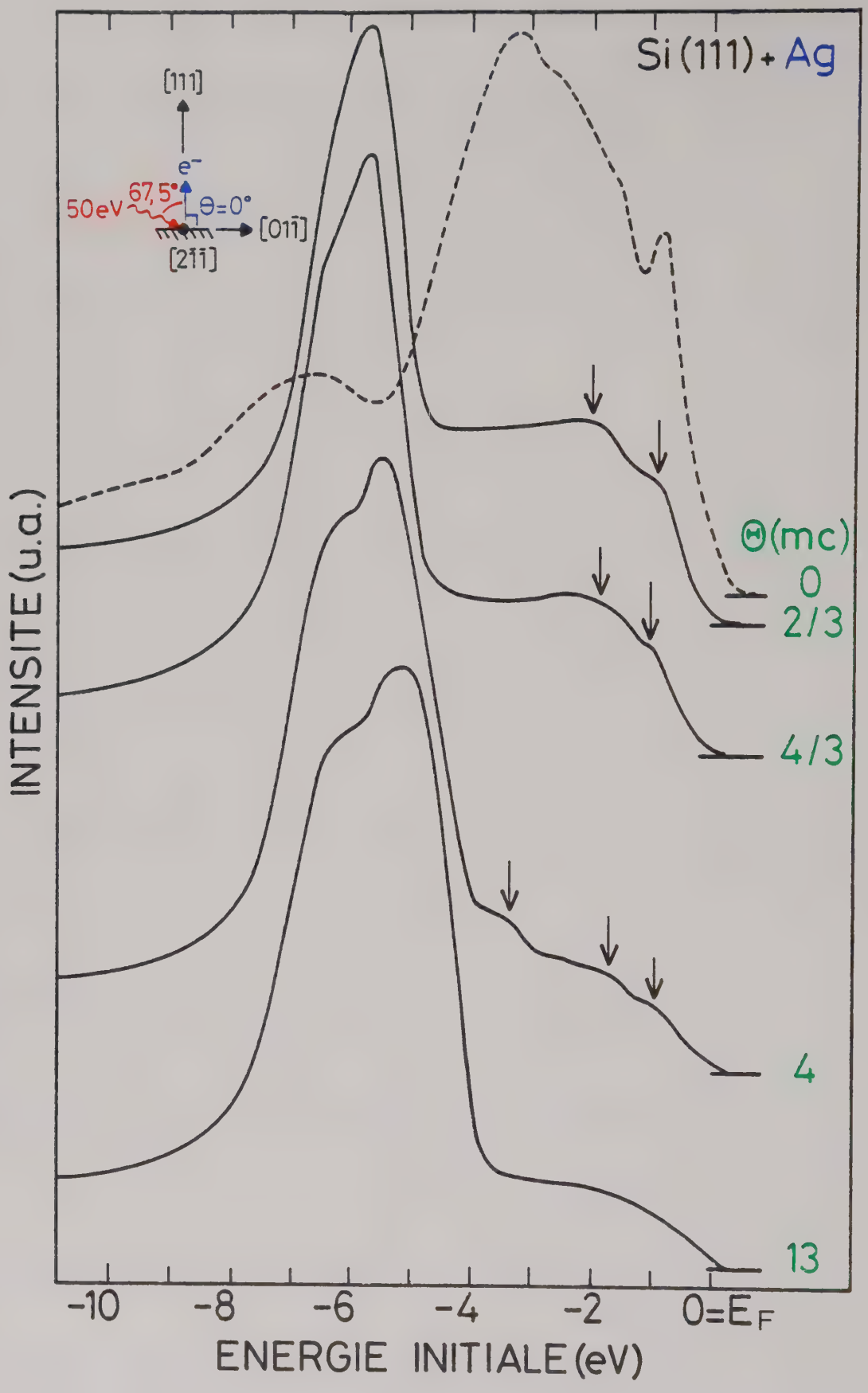


Figure 88 : Evolution des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) en fonction du dépôt d'argent réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7x7.

Sur la figure 88, nous pouvons distinguer en fonction du dépôt les comportements suivants :

- pour $\Theta = 0$ mc, nous reconnaissons l'allure habituelle de la courbe caractéristique de la surface propre Si (111) 7 x 7, quand l'analyse se fait dans les conditions expérimentales ci-dessus. On retrouve donc les principales structures localisées à, - 0,95 eV, - 1,7 eV, - 3,3 eV et - 6,9 eV, ainsi qu'une faible densité d'états dans la région du niveau de Fermi.

- $\Theta =$ 2/3 mc suffit pour faire disparaître les pics situés à - 3,3 eV et - 6,9 eV. Cependant, nous observons toujours l'émission à - 0,95 eV mais très affaiblie. Dans cette région du spectre, nous remarquons également une structure assez large localisée vers - 2,0 eV. La modification la plus importante se manifeste par l'apparition d'une transition très intense, dont le maximum est situé à - 5,8 eV. Sa largeur totale à mi-hauteur est de 1,7 eV. Cette émission est associée aux fortes densités des électrons 4d de l'argent.

- un dépôt double, $\Theta = 4/3$ mc, atténue un peu plus le spectre au voisinage de E_F. Nous discernons encore deux structures dont les positions énergétiques sont de - 1,1 et - 1,9 eV. Sur le flanc de l'émission 4d de l'argent, dont le maximum est toujours situé à la même énergie, soit - 5,8 eV, nous notons à présent l'existence d'un épaulement à - 6,5 eV. La largeur totale à mi-hauteur des deux structures associées devient égale à 2,0 eV.

- pour un recouvrement sensiblement plus important de 4 mc, la courbe se révèle encore relativement structurée entre 0 et - 3 eV sous le niveau de Fermi avec trois structures à - 0,95 eV, - 1,7 eV et - 3,4 eV. L'émission due aux électrons 4d de l'argent se développe avec une largeur totale à mi-hauteur de 2,7 eV et domine à présent, à - 5,7 eV.

- pour $\Theta =$ 13 mc, le spectre témoigne une importante contribution des électrons 4d de l'argent. Elle est caractérisée par un pic à - 5,2 eV, un épaulement à - 6,5 eV, et une largeur totale à mi-hauteur de 2,9 eV.

b - Interprétation

Avant de commencer la discussion des résultats concernant la croissance de l'argent proprement dite, et pour mieux analyser les perturbations engendrées par les évaporations d'argent, nous pouvons rappeler quelques caractéristiques de la surface Si (111) 7 x 7 de départ (cf partie D)

Le spectre à $\Theta = 0$ mc révèle les structures correspondant aux états de liaisons rompues (- 0,95 eV) et arrières (-1,7 eV) des atomes de surface. Le choix des conditions d'analyse ($h\nu = 50$ eV, $\alpha = 67,5°$; $\theta = 0°$) implique notamment que le premier état de surface apparaît distinctement sous forme d'un pic. La transition qui domine à - 3,3 eV provient essentiellement de la contribution d'états de volume. Enfin, la structure située à - 6,9 eV a pour origine l'hybridation sp entre les orbitales des atomes de silicium. En outre, dans le domaine d'énergie de cette dernière structure, il convient d'ajouter que la contamination de la surface même légère peut se traduire par une augmentation non négligeable de l'émission. L'amplitude relativement faible du spectre vers 7 eV et la densité d'état peu importante dans la région du niveau de Fermi ("weak metallic edge") permettent de dire que la surface Si (111) 7 x 7 est propre.

Pour la commodité de l'exposé, les courbes de photoémission obtenues lors de la croissance de l'argent peuvent être séparées en deux régions bien distinctes :

- au-delà de - 4 eV, où aucune structure du silicium ne semble présente et où domine la bande 4d de l'argent. Celle-ci est prépondérante pour $\Theta = 13$ mc.
- de 0 à - 4 eV, où les structures observées paraissent réminiscentes du silicium jusqu'à environ $\Theta = 4$ mc.

Pour exploiter ***la première partie du spectre***, il nous a paru intéressant de rechercher une confrontation avec des études de photoémission sur l'argent dans des conditions expérimentales les plus proches des nôtres. La comparaison la plus satisfaisante permet d'établir des similitudes avec des résultats de WEHNER et al [284], qui ont analysé des films polycristallins dans une gamme étendue d'énergies de photons. Ces auteurs ne donnent pas le spectre à 50 eV mais à $h\nu = 60$ eV, nous constatons que la bande d démarre vers - 4 eV et comporte deux pics situés vers-4,8 eV et - 6,3 eV avec une largeur totale à mi-hauteur de - 3,2 eV.

Or, nous pouvons rappeler que, dans nos expériences, l'évolution de l'émission 4d de l'argent au cours de la croissance est caractérisée par:

- une augmentation de sa largeur totale à mi-hauteur de 1,7 à 2,9 eV
- une diminution de l'énergie de liaison de la structure principale de - 5,8 à - 5,2 eV
- l'apparition pour $\Theta \gtrsim 1$ mc, puis le développement, d'une structure à - 6,5 eV

Ces variations, en forme et en position, de la bande 4d de l'argent, conduisent à un spectre, pour $\Theta = 13$ mc, qui tend à se rapprocher de celui de l'argent massif donné par WEHNER et al [284]. Il semble donc raisonnable de penser que la croissance consiste en une édification successive de couches d'argent.

Par ailleurs, pour compléter notre description, on peut préciser l'importance des interactions mises en jeu au cours de la croissance. La largeur de bande reflète en effet l'intensité des interactions d'un atome d'argent avec le substrat et les atomes d'argent voisins. Pour de faibles recouvrements inférieurs à la monocouche, il est clair que les interactions Ag-Ag sont encore faibles. L'existence d'un seul pic apporte une confirmation supplémentaire. Quand le recouvrement augmente, le nombre de plus proches voisins Ag croît et les interactions Ag-Ag deviennent plus importantes. Cela se traduit par une largeur à mi-hauteur qui se rapproche de celle de l'argent massif.

En ce qui concerne les interactions entre atomes de silicium et atomes d'argent, on peut vraisemblablement admettre qu'elles restent faibles, quel que soit le taux de recouvrement. Cela est suggéré par la persistance d'un diagramme 7 x 7 en DEL dans le domaine de la monocouche, ainsi que par les positions en énergie de la bande d à fort recouvrement, très proches de celles de l'argent massif. Nous verrons que l'or, au contraire, interagit très fortement avec le silicium dès 0,2 monocouches comme en témoigne la disparition de la surstructure 7 x 7.

L'évolution ***de la deuxième partie du spectre*** située entre 0 et - 4eV permet cependant de penser que la région de surface n'est pas constituée d'un empilement strict de couches uniformes d'argent. Elle laisse plutôt supposer l'existence d'une certaine inhomogénéité, comme nous nous proposons maintenant de le montrer.

Jusqu'à un recouvrement d'environ une monocouche, nos résultats sont compatibles avec la constitution d'une monocouche d'argent. Mais, la persistance de la structure des liaisons pendantes à la même position en énergie que pour la surface propre de départ, semble indiquer que des atomes de silicium demeurent apparents. Cette interprétation s'accorderait assez bien avec le modèle suggéré par SAITOH et al [285] qui proposent la formation d'ilôts bidimensionnels (figure 89).

Dans le cadre de ce modèle, des ilôts d'argent se développent ensuite pour des recouvrements plus importants. Toutefois, pour expliquer la persistance de structures du silicium, nous sommes amenés à considérer deux hypothèses :

- soit des zones de la surface initiale de silicium demeurent non recouvertes
- soit un mécanisme d'interdiffusion existe entre atomes d'argent et atomes de silicium.

Dans le cadre de la deuxième hypothèse, la présence d'atomes de silicium dans un environnement d'argent, doit perturber vraisemblablement l'arrangement des atomes d'argent, que l'on observerait pour un dépôt couche par couche de métal pur. Cela serait donc cohérent avec la largeur de la bande d inférieure à celle de l'argent massif et la persistance de structures du silicium à $\Theta = 4$ mc. Dans le cadre de la première hypothèse et du modèle de SAITOH et al [285], l'existence des structures de silicium à $\Theta = 4$ mc se comprennent bien également, mais il faudrait que les contributions relatives des états de volume et de surface du silicium soient analogues à celles de la surface Si (111) propre. Or, nous constatons la quasi-disparition du pic de volume à - 3,3 eV. De plus; la formation d'ilôts tridimensionnels, que la première hypothèse suggère, devrait se traduire par un spectre des bandes d analogue à celui de l'argent massif. Or, cela n'est pas réalisé.

De plus, pour tenter d'éclaircir la structure du système Ag-Si, il faut noter que la réactivité du silicium vis-à-vis de l'oxygène est exaltée, quand on dépose de l'argent sur le silicium. Ce résultat a été rapporté pour la première fois par ROSSI et al [286,287] pour des systèmes Ag-Si réalisés à partir de faibles recouvrements, puis confirmés récemment [288]. En effet, l'exposition à l'oxygène des surfaces Ag-Si à température ambiante se traduit par la formation d'une couche de SiO_2. Or, ce résultat n'est pas compatible avec la première hypothèse qui laisserait certaines parties de la surface Si (111) apparentes. Dans ce cas, il faudrait observer la formation d'une couche d'oxygène chimisorbée, comme pour la surface propre Si (111)[202,289-292].(Nous reviendrons dans le dernier chapitre sur l'action catalytique des atomes d'argent dans les expériences avec l'oxygène, à température ambiante).

Cette réactivité surprenante vis-à-vis de l'oxygène des systèmes Ag-Si obtenus à température ambiante, se comprend assurémment mieux dans le cadre de la seconde hypothèse, qui suppose l'existence d'interdiffusion entre les atomes d'argent et les atomes de silicium. Ceux-ci, probablement peu nombreux, se trouvent dispersés en surface, dans un état électronique leur permettant de réagir avec l'oxygène. De surcroît, ce mécanisme d'interdiffusion que l'on observe vers 4 monocouches, pourrait être responsable de la position et de la largeur de la bande 4 d de l'argent qui, à 13 monocouches, diffèrent de celles du métal massif.

A la lumière de nos résultats, on peut conclure que la croissance de l'argent à température ambiante procède globalement d'un mécanisme couche par couche. Mais celles-ci ne sont pas homogènes, et il est vraisemblable que, quelques atomes de silicium diffusent à travers le film d'argent. *L'interface Ag-Si est donc légèrement diffuse.*

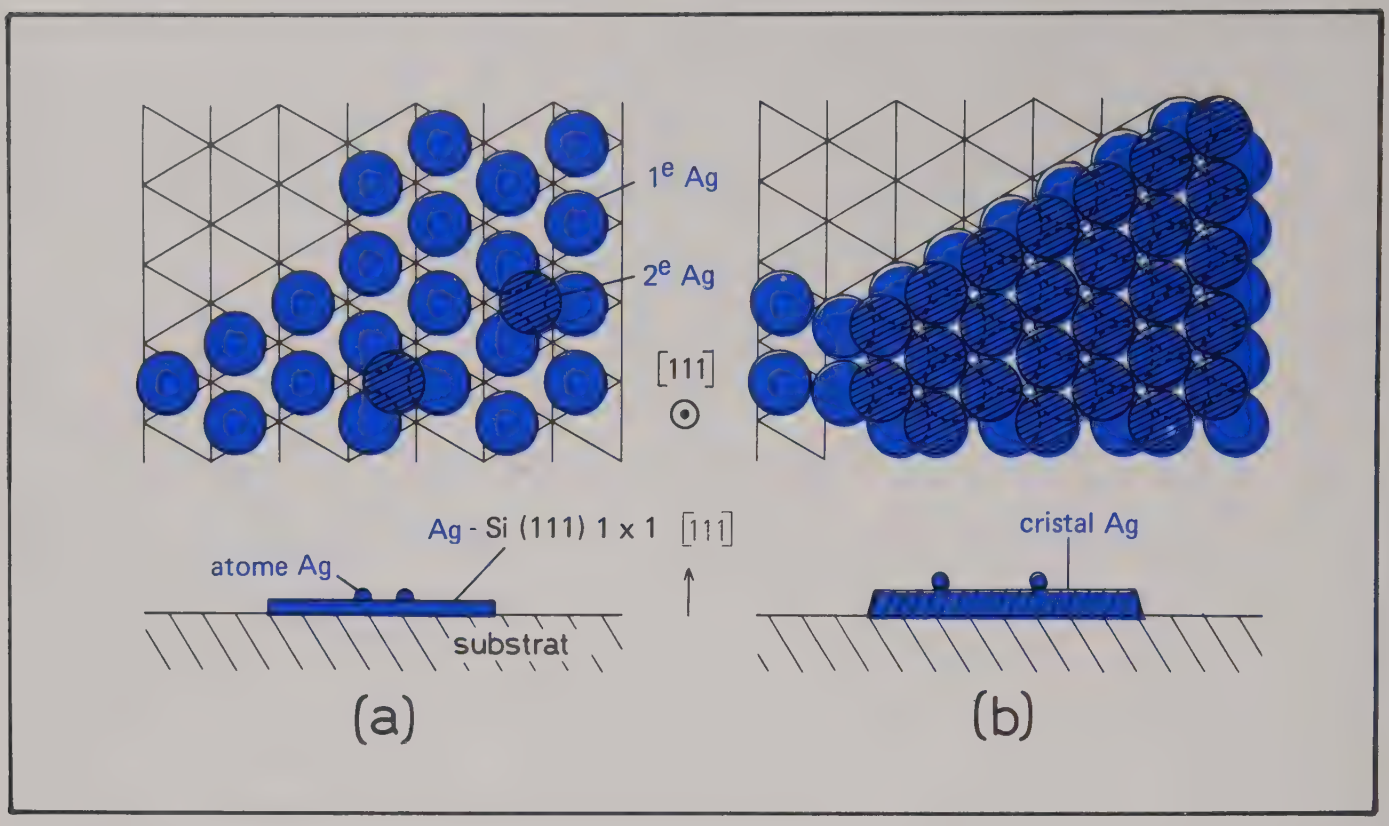


Figure 89 : Modèle pour la croissance de l'argent à température ambiante proposé par SAITOH et al [285]
a - formation d'ilôts 2D avec un recouvrement $\Theta = 2/3$ mc
b - formation d'ilôts d'argent avec un recouvrement de quelques monocouches

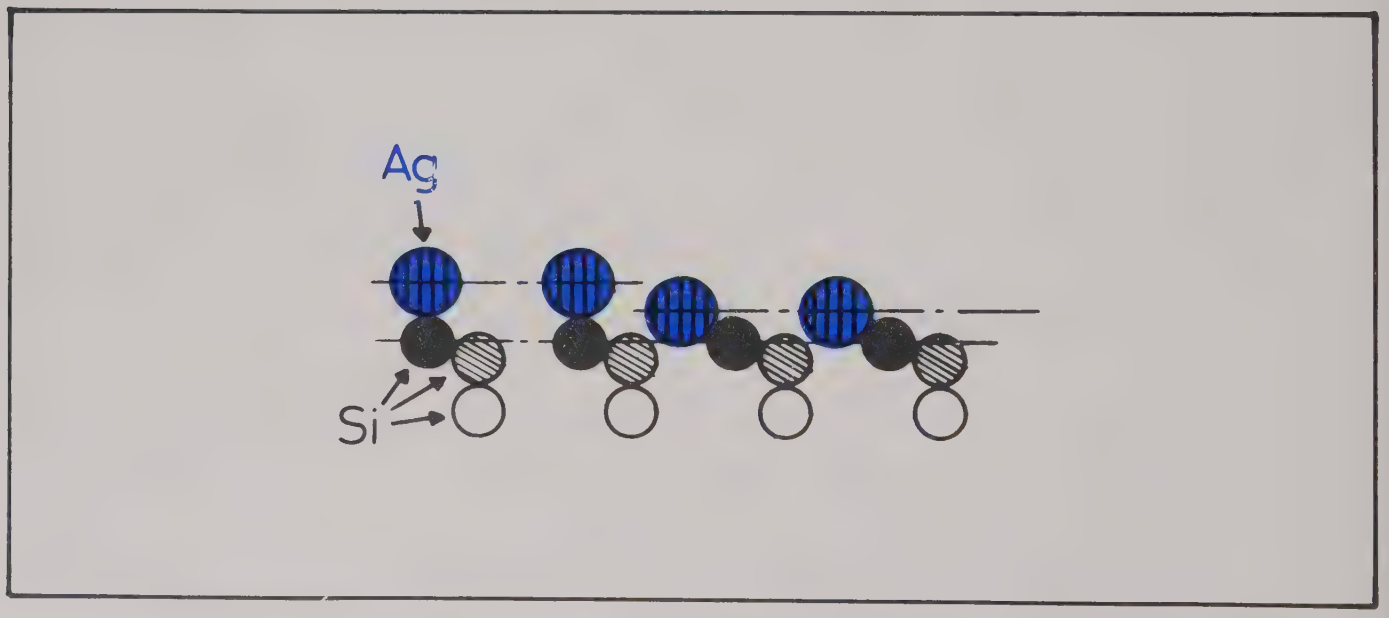


Figure 90 : Modèle pour la croissance de l'argent à température ambiante proposé par OURA et al [303]

c - Comparaison avec d'autres études

La mise en évidence d'une interface Ag-Si non abrupte pour des dépôts de plusieurs monocouches constitue un résultat nouveau. Jusqu'à présent, et même parmi les travaux de ces deux dernières années, que nous nous proposons d'évoquer maintenant, une interdiffusion semble tout à fait exclue. Néanmoins, il nous faut noter, que notre interprétation serait confirmée par des suggestions analogues très récemment formulées par le groupe de Stanford [293,294] à la suite d'études sur les niveaux de coeur.

On semblait plus préoccupé d'établir en effet une certaine cohérence parmi des résultats expérimentaux assez contradictoires, en insistant surtout sur les modes possibles de croissance. En effet, on peut se souvenir que des interprétations variées ont été proposées (cf. chapitre E. II) : les atomes d'argent déposés à froid forment, soit des plans denses d'argent, soit des ilôts tridimensionnels (selon les auteurs), sur une première couche uniforme. La constitution de celle-ci est encore à l'origine de nombreuses controverses. Le manque de sensibilité des techniques utilisées ainsi que la variété des méthodes expérimentales expliquent sans doute ces divergences.

En effet, nous pouvons citer le cas de ***la spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons lents*** [258] qui fournit des spectres, au-delà de 2,5 monocouches, où les structures sont déjà caractéristiques de l'argent massif. Nous avons pu constater par photoémission angulaire que, même pour un dépôt de 13 monocouches, nous n'obtenons pas le métal massif.

Malheureusement, ***les techniques d'analyse cristallographique de la surface*** n'apportent pas encore de conclusions définitives. Les très récentes mesures d'EXAFS de surface présentées par STÖHR et JAEGER [295] au dernier congrès PCSI (''Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces'') sont loin de clarifier les problèmes, bien au contraire. Il semble que vers $\Theta = 2{,}5$ mc, ils obtiennent déjà le spectre SEXAFS de l'argent massif. Dans le même temps, SAITOH et al [285], en combinant DEL, techniques AUGER et diffusion d'ions, concluent à la croissance d'ilôts tridimensionnels sur le substrat.

On peut espérer que quelques éclaircissements naîtront d'une comparaison entre résultats expérimentaux et ***calculs théoriques.*** Cependant, la complexité même des problèmes fait que ces derniers se limitent à notre connaissance, à une seule étude menée par GASPARD et al [296] et qui mérite d'être rapportée. En négligeant les électrons s de l'argent, la densité d'états est obtenue par une méthode de moments et de fractions continues dans le cadre d'une description en liaisons fortes. Les auteurs considèrent les faibles ($\Theta < 1$ mc) et les forts ($\Theta > 2$ mc) recouvrements. D'un domaine à l'autre, ils retrouvent certes les variations de la largeur de la bande d observées expérimentalement mais, néanmoins, avec des valeurs extrêmes (1 et 4 eV) assez différentes.

Parmi ***les études de photoémission,*** on peut rappeler que lors des toutes premières expériences de distribution énergétique ($h\nu = 21$ eV) sur le système Ag + Si (111) 7 x 7, WEHKING et al [255] prétendent reproduire avec 15 monocouches la bande d de l'argent massif. De la faible émission observable vers - 3 eV qu'ils attribuent au silicium, ils optent pour l'existence d'ilôts tridimensionnels. Il semble toutefois que leurs résultats pourraient tout aussi bien se comprendre en termes d'interdiffusion. Par ailleurs, on peut regretter que l'analyse angulaire de Mc KINLEY et al [257] soit entreprise sur des substrats clivés, où l'effet des marches est non négligeable. Ils observent des résultats différents des nôtres, notamment l'existence de deux nouvelles structures à - 1,4 eV et - 2,3 eV. En fait, leurs travaux doivent être plutôt pris comme preuve de l'influence de la structure initiale sur les tous premiers moments de la croissance. Cela est par ailleurs confirmé par les récentes investigations de BOLMONT et al [297]. Ces auteurs ne retrouvent pas sur des surfaces nettoyées de surstructure 7 x 7 [298]

la surstructure $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ R19,1° , observée avec un dépôt à froid de 0,7 mc sur les surfaces clivées de surstructure 2 x 1 [299].

Ces expériences ont été reprises par DUFOUR et al [300] en ***photoémission X.*** Pour les faibles recouvrements jusqu'à environ une monocouche, on note, pour la largeur de la bande d ($\simeq$ 1,9 eV pour Θ = 1 mc) une certaine cohérence avec nos résultats et ceux de WEHKING et al. Par contre, la corrélation est moins bonne pour des dépôts de plusieurs monocouches, due vraisemblablement à l'utilisation d'énergies de photons différentes. Enfin, l'emploi de la raie Kα n'apparaît pas comme l'énergie optimale pour mettre en évidence des effets fins liés à une légère interdiffusion.

Des expériences de ***photoémission angulaire*** (h ν = 21 eV) sont, depuis peu, disponibles, sur la croissance de l'argent sur la surface Si (111) 7 x 7, grâce à HANDBÜCKEN et al [301]. A l'aide de leurs observations en spectroscopie AUGER, ils rejettent au-delà de 3 mc un mécanisme de croissance couche par couche et concluent à l'existence d'ilôts bidimensionnels. Par ailleurs, en photoémission, il est étonnant de constater que 10 monocouches reproduisent le spectre donné par un monocristal Ag (111) [302]. Peut-on interpréter les différences très fines entre les deux spectres comme la manifestation d'une interdiffusion au demeurant sans doute très faible ? Plus raisonnablement, on peut encore avancer ici l'hypothèse d'une énergie de photons mal adaptée pour mettre en évidence de faibles effets en surface.

Plus récemment encore, le groupe de Stanford s'est intéressé au système Ag-Si. ROSSI et al [294] examinent en effet ***la photoémission intégrée*** à haute énergie (hν = 120 eV) de dépôts croissants d'argent sur la surface clivée de cristaux de silicium. Ils ont l'idée de regarder le comportement de l'émission Si (s), située à - 11,2 eV, quand le dépôt augmente. Son déplacement de + 0,6 eV est interprété comme une modification de la configuration sp^3 du silicium et l'existence d'une interaction chimique Ag-Si. Quant à l'évolution de l'intensité des niveaux de coeur Ag 3d et Si 2p , elle traduirait l'incorporation d'argent dans le substrat Si (111). Une telle interdiffusion impliquerait les deux premières couches atomiques. Elle s'accorderait favorablement avec les récentes propositions d'arrangement atomique faites par OURA et al [303] à partir de mesures de potentiel de surface et de diffusion d'ions (figure 90). Ces auteurs nous apportent ainsi la confirmation que l'interface Ag-Si n'est pas abrupte, comme on semblait jusqu'à maintenant le penser.

La conclusion essentielle que l'on doit tirer de notre étude est la mise en évidence, à température ambiante, d'un mécanisme d'interdiffusion des atomes de silicium à travers le film d'argent. Ce résultat a été possible grâce à la photoémission angulaire, qui s'affirme comme une sonde beaucoup plus adaptée aux études de surface que les spectroscopies habituelles. Cette technique nous a permis aussi de favoriser, pour le film d'argent, un mode de croissance couche par couche.

2. – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE : Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Quand on dépose une monocouche d'argent sur une surface Si (111) 7 x 7 maintenue à une température supérieure à 400° C, l'observation en diffraction d'électrons lents indique la disparition de la surstructure 7 x 7 et l'apparition d'une figure de diffraction très caractéristique. Il s'agit d'un réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ tourné de 30° par rapport au réseau 1 x 1 de la surface Si (111) non reconstruite. Ce diagramme correspond à la surstructure bien connue $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° ou surstructure R_3. Elle peut également être obtenue en recuisant à une température supérieure à 400° C une monocouche d'argent préalablement déposée à température

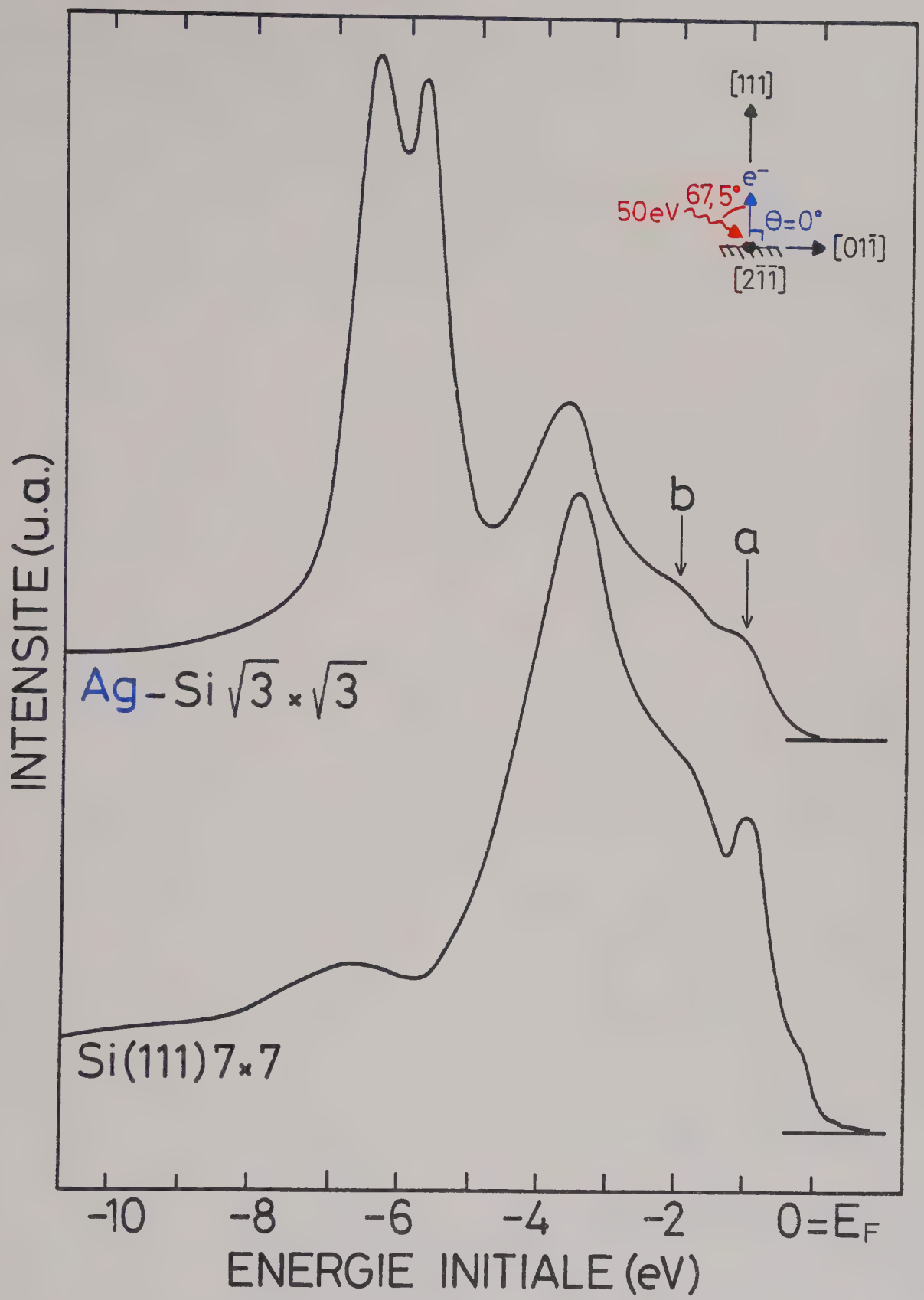


Figure 91 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) de la surface Si (111) 7x7 propre et de la surface Ag - Si (111) $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$ R30°

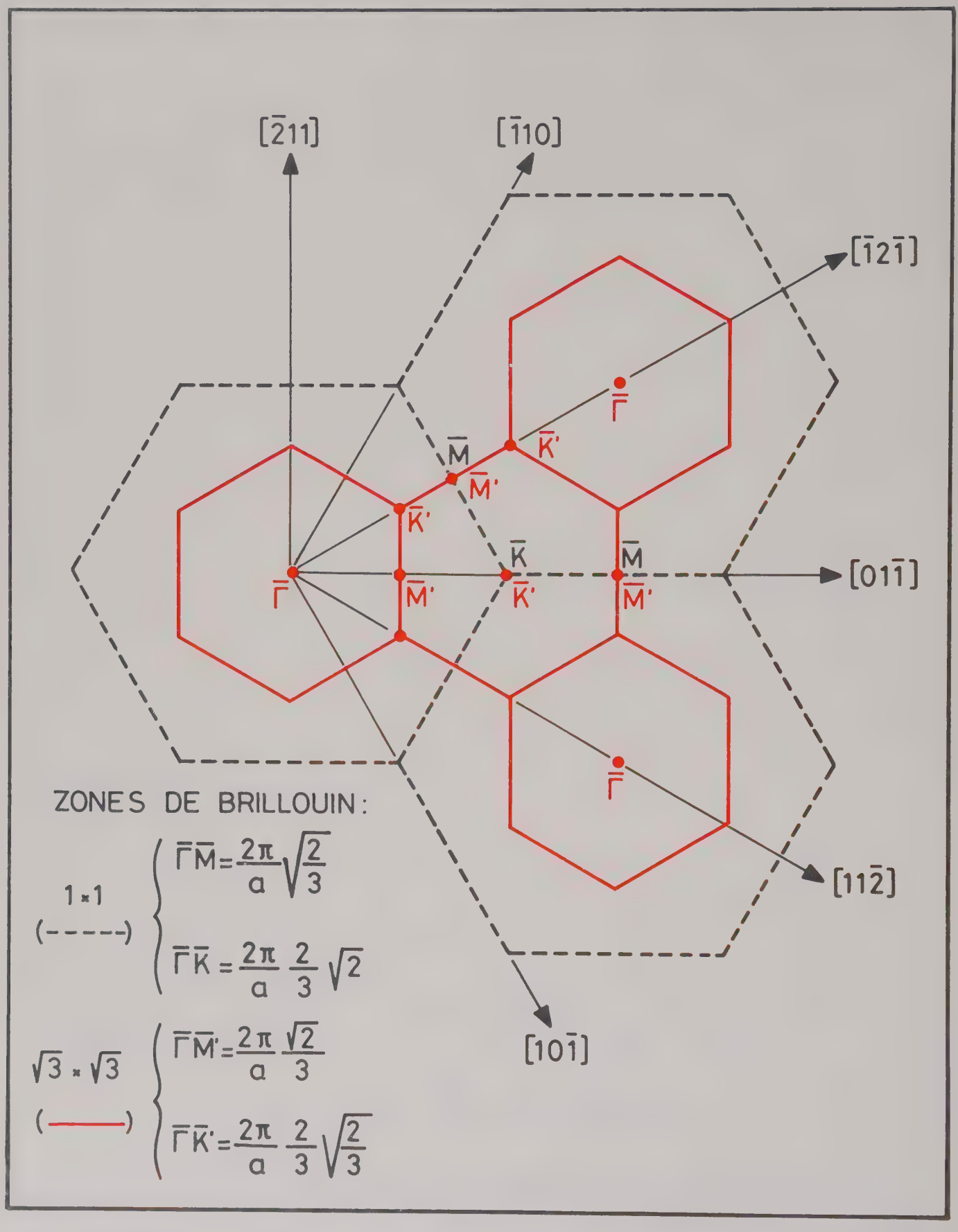


Figure 92 : Zones de Brillouin des surfaces non reconstruite 1x1 et reconstruite $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$.

ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7.

Pour obtenir la surstructure R_3, nous avons opté pour la deuxième méthode avec une température et une durée de recuit respectivement égales à 500°C et 3 minutes. Cette procédure nous a permis de constater la totale disparition des taches de diffraction de la surstructure 7 x 7 et d'observer un diagramme $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° formé de taches très marquées, se détachant sur un fond continu très faible. Cela engendre de profondes modifications du spectre de photoémission que nous nous proposons tout d'abord de décrire en signalant l'influence du recuit sur des forts dépôts. Nous examinerons ensuite les résultats donnés par l'analyse angulaire. Nous nous efforcerons, enfin, de corréler nos résultats aux différents modèles d'arrangement atomique.

a - Présentation des résultats.

Sur la figure 91 sont représentées les courbes de photoémission ***en émission normale*** de la surstructure Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° et de la surface propre Si (111) 7 x 7. Pour éviter d'introduire d'éventuels paramètres supplémentaires, nous avons utilisé dans notre étude de la surstructure R_3, les mêmes conditions expérimentales que celles employées pour l'étude de la croissance d'argent à température ambiante, soit :

- énergie des photons, $h\nu = 50$ eV
- angle d'incidence, $\alpha = 67{,}5°$ (polarisation fortement p)
- plan d'incidence de la lumière = plan (211)
- l'azimuth φ correspond à la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde $k_{//}$ dirigée suivant la direction $[01\bar{1}]$. Cela permet l'analyse hors normale suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}$ de la zone de Brillouin de la surface non reconstruire 1 x 1 : c'est à-dire, suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}'$ de la zone de Brillouin de la surface reconstruite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (figure 92). Rappelons que :

$$\begin{cases} \bar{\Gamma}\bar{M} = \dfrac{2\pi}{a}\sqrt{\dfrac{2}{3}} = 0{,}945\ \text{Å}^{-1} \\ \bar{\Gamma}\bar{K} = \dfrac{2\pi}{a}\ \dfrac{2}{3}\ \sqrt{2} = 1{,}090\ \text{Å}^{-1} \end{cases} \qquad \begin{cases} \bar{\Gamma}\bar{M}' = \dfrac{2\pi}{a}\ \dfrac{\sqrt{2}}{3} = 0{,}545\ \text{Å}^{-1} \\ \bar{\Gamma}\bar{K}' = \dfrac{2\pi}{a}\ \dfrac{2}{3}\sqrt{\dfrac{2}{3}} = 0{,}630\ \text{Å}^{-1} \end{cases}$$

avec $a = 5{,}4307$ Å

- la position énergétique des structures est donnée par rapport au niveau de Fermi.

Comme nous pouvons le voir, la figure 91 reproduit le spectre de photoémission de la surstructure 7 x 7, que l'on s'attend à obtenir en émission normale avec une lumière fortement polarisée p de 50 eV. Nous reconnaissons les structures maintenant famillières à - 0,95 eV, - 1,7 eV, - 3,3 eV et - 6,9 eV. Toutefois, il convient de remarquer que le pic à - 3,3 eV est particulièrement prononcé et que celui à - 6,9 eV est très peu marqué. Pour une description plus détaillée, on peut se reporter aux chapitres précédents.

Sur le spectre de photoémission de la surstructure R_3, nous pouvons distinguer deux domaines d'énergie :

- de 0 à - 5 eV : nous observons tout d'abord une faible densité d'état dans la région du niveau de Fermi. Puis nous constatons une forte décroissance de l'émission

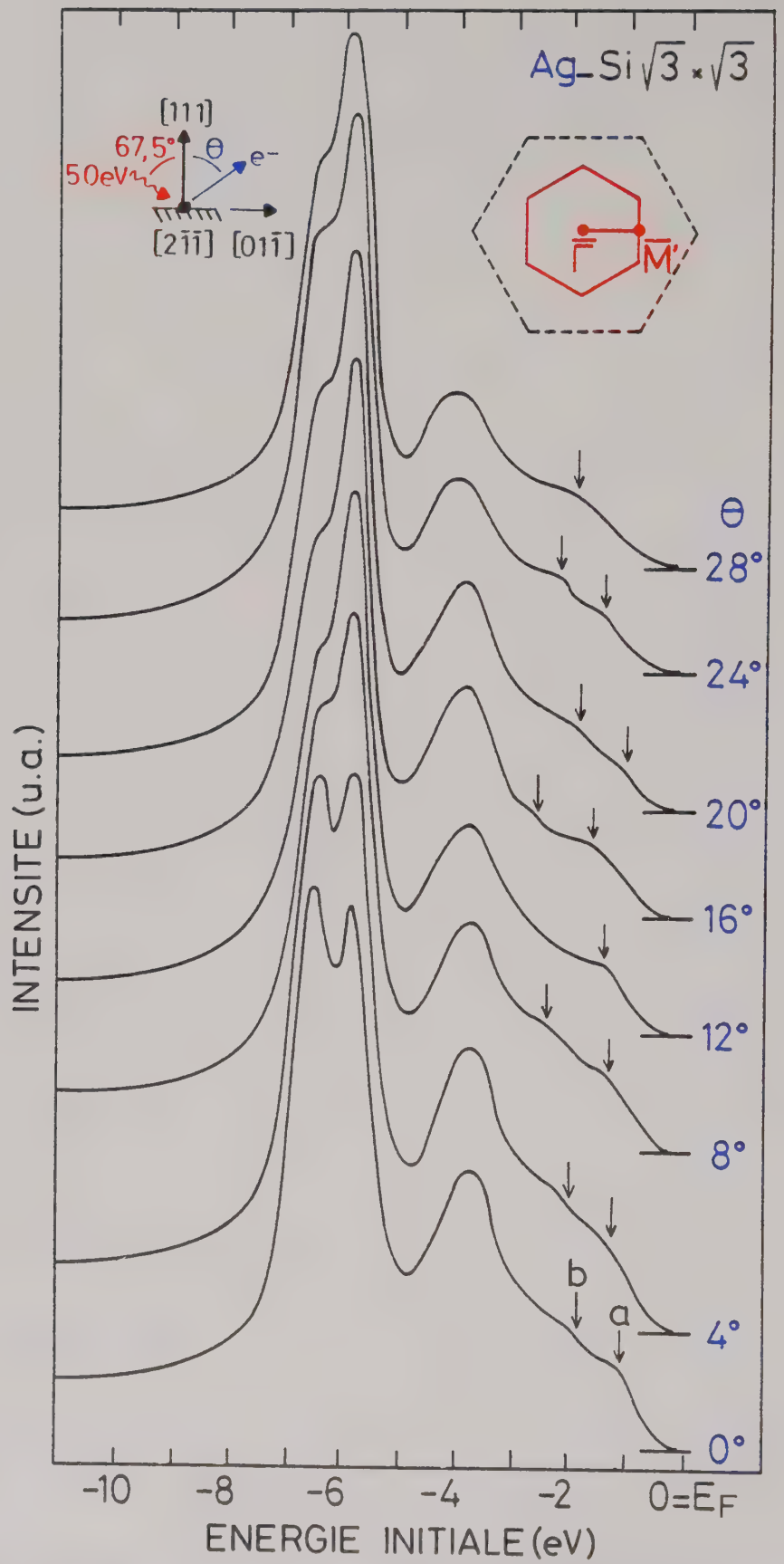


Figure 93 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p : $\alpha = 67{,}5°$) dans le plan (211) pour la surface Ag - Si (111) $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$R30°.
Les zones de Brillouin des surfaces 1x1 et $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$ sont représentées respectivement par une ligne pointillée et une ligne continue.

attribuée aux liaisons rompues des atomes de silicium de surface. En effet, nous ne détectons plus qu'un épaulement (''a'') localisé vers - 1,0 eV. Nous trouvons ensuite un deuxième épaulement (''b'') vers - 1,9 eV, puis un pic très marqué vers - 3,5 eV.

- au-delà de - 5 eV : nous voyons une émission importante associée aux électrons 4d de l'argent. Cette bande est caractérisée par deux pics très marqués situés à - 5,65 eV et - 6,35 eV et par une largeur totale à mi-hauteur égale à - 1,6 eV.

La figure 93 représente l'évolution des courbes de photoémission, avec une ***analyse hors normale*** des photoélectrons. Pour un angle polaire $\theta = 0°$, nous avons simplement reproduit la courbe décrite ci-dessus. Quand θ augmente, l'examen de la figure 93 amène les commentaires suivants :

- dans la région qui s'étend de 0 à - 5 eV, les deux épaulements ''a'' et ''b'' s'écartent tout d'abord progressivement du niveau de Fermi. Pour $\theta = 16°$, nous les trouvons respectivement à - 1,5 eV et - 2,5 eV. Au-delà de cet angle, ces deux structures sont plus proches du niveau de Fermi. Par ailleurs, on note, pour ces deux épaulements, des modulations d'intensité non négligeables quand θ varie. En revanche, l'énergie de liaison du pic situé à - 3,5 eV pour $\theta = 0°$, apparaît peu sensible à une modification de l'angle polaire d'analyse. De surcroît, bien qu'il s'élargisse, ce pic demeure très marqué.

- au-delà de - 5 eV, la position énergétique des deux structures de la bande d reste invariante. Cependant, si le pic situé à - 5,65 eV est toujours très prononcé, le pic à - 6,35 eV devient un épaulement vers $\theta = 8°$. Au-delà de cet angle, la forme de l'émission Ag 4d n'évolue plus.

En relevant la position énergétique des deux épaulements en fonction de l'angle polaire θ, nous avons tracé la dispersion E_i ($k_{//}^{int}$) représentée sur la figure 94. Pour mémoire, nous rappelons que $k_{//}^{int}$, composante parallèle à la surface du vecteur d'onde, est calculée à partir de l'expression 28 suivante:

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}} \quad \sin\theta \quad (E_i < o, W < o)$$

- $W = 4{,}50$ eV [30]

- $h\nu = 50$ eV : la première zone de Brillouin de la surface reconstruire $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est décrite pour $\theta = 9{,}2°$ (point $\bar{M}'$), les suivantes respectivement pour $\theta = 13{,}8°$ (point $\bar{\Gamma}$), $\theta = 18{,}6°$ (point $\bar{M}'$) et $\theta = 28{,}5°$ (point $\bar{\Gamma}$) (figure 92).

Les tendances déjà évoquées sont à présent clairement visibles. Nous pouvons ajouter que la dispersion entre $\bar{\Gamma}$ ($\theta = 0°$) et $\bar{M}'$ ($\theta \simeq 10°$) est d'environ 250 mV et 400 mV, respectivement pour les structures ''a'' et ''b''.

Il nous faut également indiquer un résultat qui concerne le comportement des spectres de photoémission quand ***on modifie l'azimuth*** φ : nous n'avons constaté aucune modi-

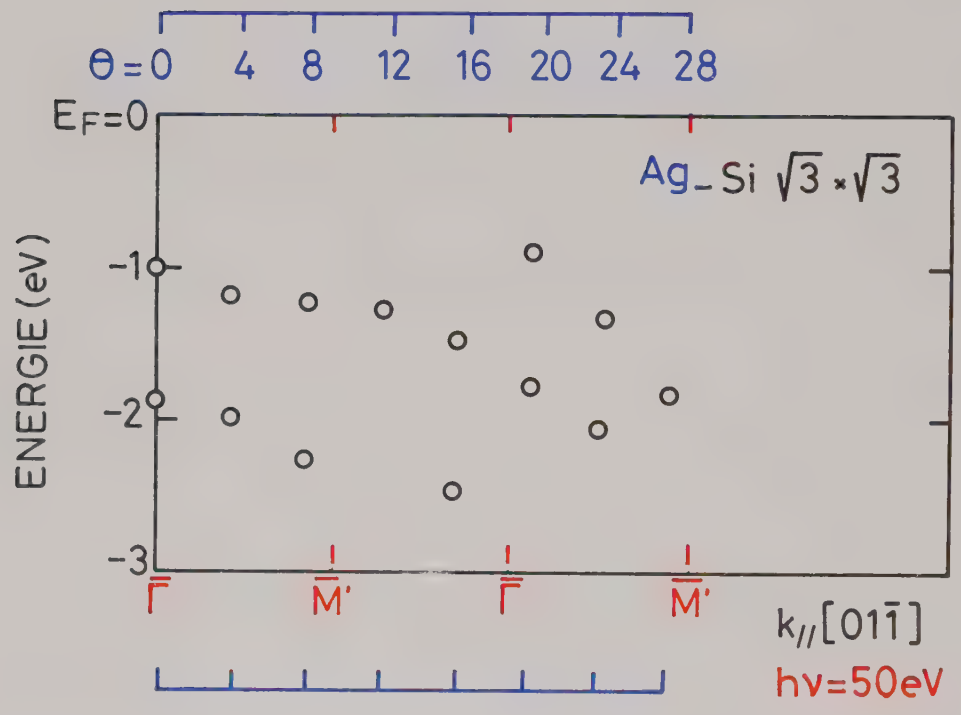


Figure 94 : Dispersion des deux états d'interface " a " et " b " de la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30°

fication dans l'intensité et la position des structures quand on tourne de 30° l'échantillon. Nous pouvons nous en convaincre par simple comparaison avec la figure 108 où la direction analysée est $[\bar{1}2\bar{1}]$. De plus, dans ce nouvel azimuth, l'analyse angulaire provoque une évolution de toutes les structures qui demeurent rigoureusement analogues à celles que nous venons de décrire dans les deux paragraphes précédents.

Terminons la présentation de ces résultats avec la figure 95 qui donne les résultats de ***l'analyse en énergie*** entre 30 eV et 70 eV à $\theta = 0°$. La structure "a" apparaît toujours sous forme d'un épaulement. Quand l'énergie des photons incidents diminue, il faut signaler que l'intensité du pic à - 3,5 eV augmente, ce qui a pour effet de masquer la structure "b". Parallèlement, la position en énergie de l'émission Ag 4d demeure invariante mais il n'en est pas de même de l'intensité relative des deux pics qui la caractérisent.

b - Interprétation

Avant de commencer l'examen détaillé de nos résultats, nous voudrions préalablement considérer l'allure des courbes de photoémission de la surface propre Si (111) 7 x 7 reproduites sur les figures 88 et 91. Les observations en DEL et spectroscopie AUGER sont rigoureusement identiques dans les deux cas. Cependant la photoémission révèle des différences et le spectre de la figure 91 correspond en fait à une contamination pratiquement négligeable (cf. partie D). Il reflète les propriétés d'une surface qui, très vraisemblablement, se situe parmi les plus propres que nous avons réalisées.

Cela dit, nous examinons à présent l'influence de la température sur le système Ag-Si et voyons comment, à partir de nos résultats, nous pouvons préciser sa morphologie superficielle.

La structuration de la surface sous l'effet du recuit implique des changements importants des propriétés électroniques de surface. Nous pouvons nous en persuader par simple comparaison entre, la figure 88 correspondant aux dépôts à froid (Θ = 2/3 ou 4/3 mc), et la figure 91 (Θ = 1 mc) illustrant l'influence de la température. De toute évidence, l'interface Ag-Si obtenue à température ambiante est un système métastable. De plus, la confrontation de ces deux figures tend à prouver que le recuit induit la formation d'un nouvel interface.

Après recuit, les modifications les plus spectaculaires portent sans doute sur ***la forme et la position énergétique de l'émission 4d de l'argent.*** L'apparition de la surstructure R_3 s'accompagne en effet d'un dédoublement très prononcé de la bande d en deux pics situés à - 5,65 eV et - 6,35 eV. Leur séparation en énergie (0,7 eV) et leur largeur combinée totale à mi-hauteur (1,6 eV) sont largement inférieures aux valeurs respectivement égales à 1,5 eV et 3,2 eV observées dans le cas de l'argent massif [284]. Nous pouvons également rappeler que, pour des dépôts d'environ une monocouche réalisés à froid, la contribution des électrons Ag 4d se présente sous la forme d'une seule bande située à - 5,8 eV et de largeur totale à mi-hauteur égale à - 1,7 eV. Il semble donc que l'émission Ag 4d ait perdu son caractère atomique, du fait d'une hybridation renforcée entre le silicium et l'argent, induite par le recuit. Par ailleurs, cette même hybridation ne permet pas d'obtenir la bande d caractéristique de l'argent massif.

Nous constatons que la restructuration de la surface s'accompagne de l'apparition de structures beaucoup plus marquées et d'un rétrécissement de la largeur totale à mi-hauteur de la bande d. Cette tendance se retrouve aussi quand on recuit des dépôts supérieurs à la monocouche comme l'illustre la figure 96, où est représenté l'effet du recuit sur 4 et 13 monocouches. Le tableau de la figure 97 précise les positions en énergie des maxima de la bande d et les valeurs de la largeur totale à mi-hauteur pour 1, 4 et 13 monocouches, avant et après un ou plusieurs recuits. Il est étonnant de voir que, quel que soit le recouvrement, nous obser-

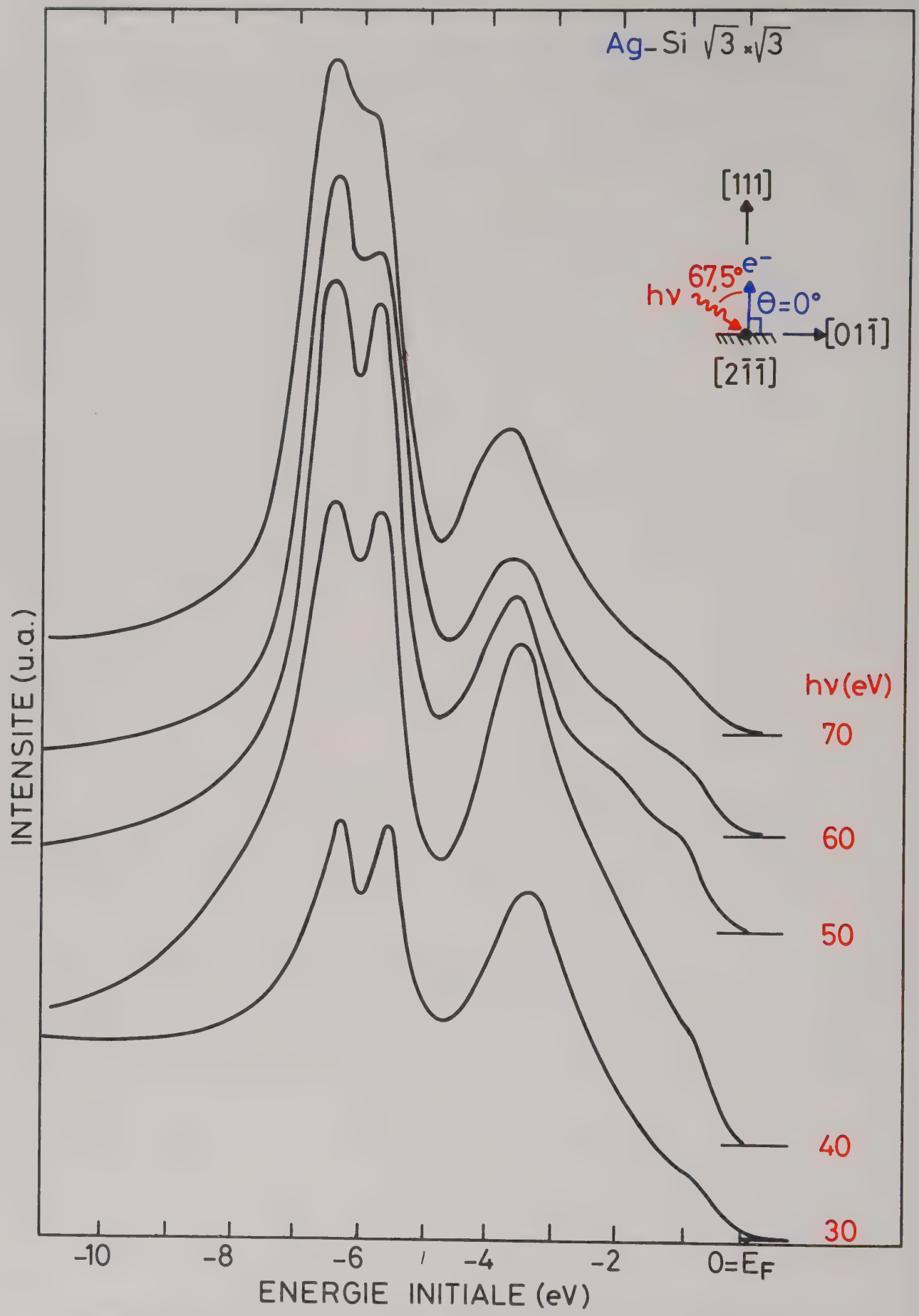


Figure 95 : Evolution en fonction de l'énergie h ν des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67,5°$) pour la surface Ag - Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$.

vons après recuit les deux maxima aux mêmes positions énergétiques.

Pour ce qui est de la largeur de la bande d, nos mesures suggèrent que l'émission, dans la région située au-delà de - 4 eV, est la superposition de deux effets : celui lié à l'apparition de l'ordre $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et celui lié à la formation de cristallites d'argent sur une première couche intermédiaire ordonnée. On sait en effet, qu'au delà de la monocouche, la condensation de l'argent est tridimensionnelle selon un mécanisme de STRANSKI-KRASTANOV (figure 84). On peut admettre que l'influence des cristallites se fait d'autant plus sentir que le recouvrement est plus élevé [260], ce qui provoque une augmentation de la largeur de la bande d. Cet effet devrait également s'observer après des recuits répétés qui, vraisemblablement, favorisent l'agglomération de l'argent sous forme de cristallites. Mais la faible surface effective des cristallites ainsi obtenues pourrait alors expliquer la diminution de la largeur de la bande d. L'hypothèse de cristallites à surface réduite rend compte également de l'absence en DEL, d'effet lié à une structuration de l'argent.

Revenons au domaine d'énergie situé entre - 5 eV et E_F (figure 91). Il est intéressant de constater que la structuration de la surface implique ***l'existence de deux épaulements*** situés à - 1,0 eV et - 1,9 eV. Ces deux structures "a" et "b" apparaissent à des positions très voisines de celles des contributions des liaisons pendantes (- 0,95 eV) et arrières (- 1,7 eV) des atomes de surface du silicium propre. On pourrait rapprocher cette observation des récents résultats de BOLMONT et al [298]. De leurs mesures sur le système recuit Ag + Si (111) 7 x 7, ces auteurs concluent à l'existence de liaisons pendantes analogues à celles mises en évidence sur la surface clivée Si (111) 2 x 1 propre [297,298]. Toutefois, nos expériences permettent d'affirmer que ces deux épaulements ne peuvent être associés à des structures de la surface Si (111) 7 x 7, et que l'analogie des positions énergétiques n'est qu'une coïncidence purement fortuite. En effet, les états "a" et "b" présentent une importante dispersion, quand $k_{//}$ décrit la direction $\bar{\Gamma}\,\bar{M}'$ de la zone de Brillouin de la surstructure R_3. Rappelons que nous avons rapporté un comportement tout à fait différent pour la surface propre Si (111) 7 x 7, où on n'observe aucune dispersion des états de surface (partie D). Il nous paraît donc vraisemblable que ces deux structures correspondent à de nouveaux états induits par la structuration de la surface. Une confirmation de cette interprétation est apportée par les expériences faites avec l'or. En effet, nous verrons que dans le cas de la surstructure Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°, nous mettons en évidence également des états, dont les propriétés diffèrent beaucoup de celles des états de surface de la surstructure Si (111) 7 x 7. Nous sommes donc tentés de qualifier ces nouveaux états électroniques, d'états d'interfaces dérivés des états de surface du silicium propre et dont l'existence est liée à la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

Nous pouvons noter aussi que l'influence du recuit se manifeste par un léger affaiblissement ***de la densité d'état dans la région du niveau de Fermi.*** Cet effet est nettement plus prononcé pour le cas de l'or, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Il semble que la surface prenne un caractère sensiblement semiconducteur. A cet égard, il convient de souligner que l'émission au voisinage de E_F, la plus importante, est celle observée pour la surface propre Si (111) 7 x 7, lui conférant un caractère de type métallique étonnament marqué. Cette émission diminue quand on dépose à température ambiante une monocouche d'un métal (argent ou or). Après un recuit de 500 ou 600° C, elle devient remarquablement faible. Cela tendrait à prouver dans ce dernier cas, l'existence d'un fort couplage Ag-Si et à renforcer notre interprétation précédente concernant l'implication des électrons des liaisons pendantes dans la formation de nouveaux états électroniques.

Un point essentiel dans nos résultats est ***la persistance d'une structure très prononcée vers - 3,5 eV.*** Il semble raisonnable d'attribuer ce pic à la contribution des états de volume, qui domine largement dans le spectre de photoémission de la surface propre Si (111) 7 x 7. Nous pouvons nous en persuader si nous nous souvenons que son intensité augmente quand

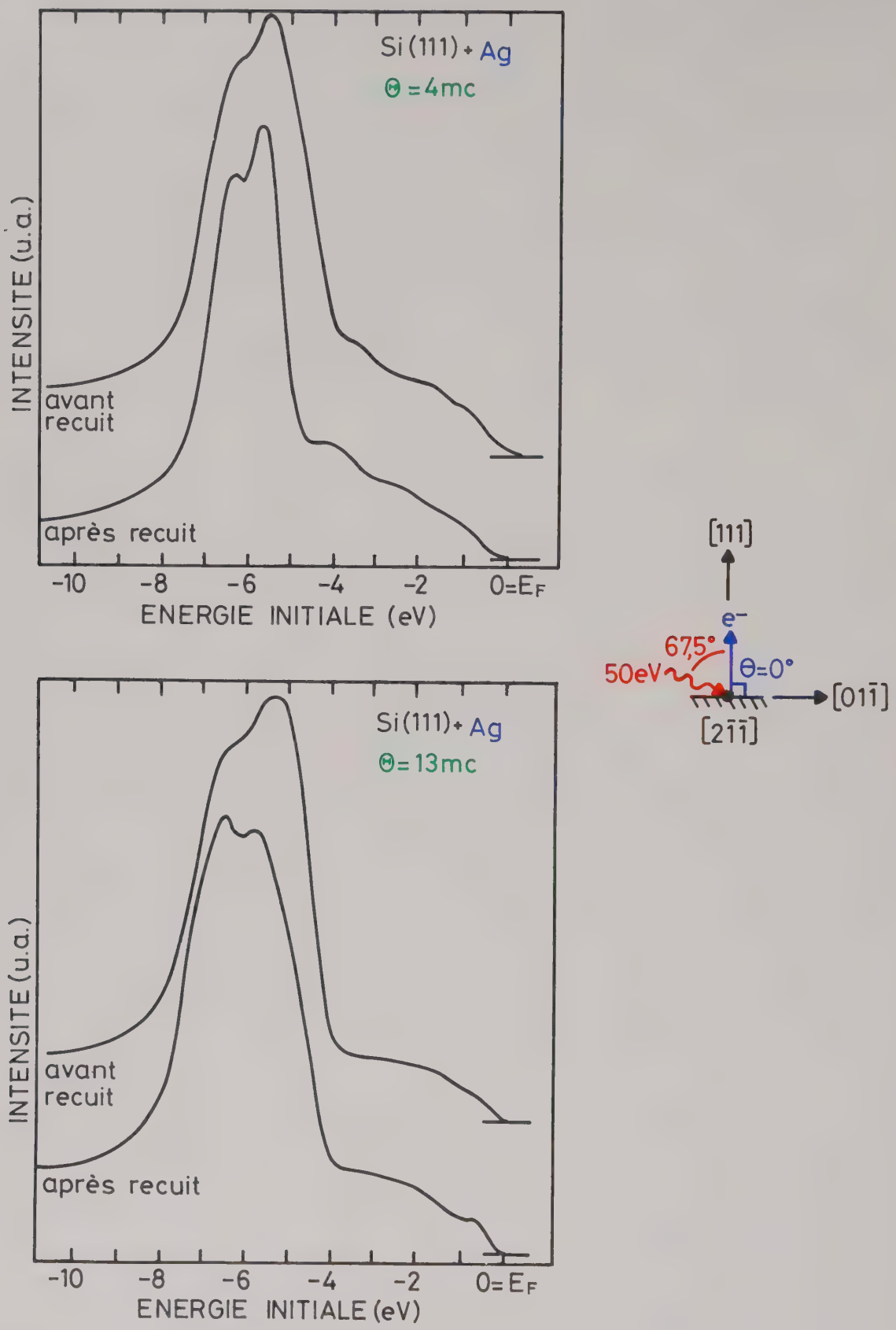


Figure 96 : Influence du recuit sur les courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) pour des dépôts de 4 et 13 monocouches d'argent réalisés à température ambiante sur la surface Si (111) 7x7.

	AVANT RECUIT		APRES RECUIT	
Θ (mc)	POSITION BANDES d	LARGEUR TOTALE A MI-HAUTEUR	POSITION BANDES d	LARGEUR TOTALE A MI-HAUTEUR
1	− 5,80	1,70	− 6,35 − 5,65	1,60
4	− 6,50 − 5,70	2,70	Idem	1,90
13	− 6,50 − 5,20	2,90	Idem	2,90 (1^{e} rec.) 2,70 (2^{e} rec.) 2,55 (3^{e} rec.)

Figure 97 : Influence du recuit sur la position et la largeur à mi-hauteur des bandes d pour le système Si (111) + Ag

l'énergie des photons incidents diminue, c'est-à-dire quand la profondeur d'échappement des photoélectrons augmente (figure 95). Par ailleurs, compte tenu de notre résolution expérimentale, nous pouvons considérer que la position énergétique de ce pic diffère peu ($\simeq$100 meV) de celle que nous trouvons pour la surface propre. Cela laisse supposer qu'il n'y a pas de variation de la courbure de bande supérieure à 100 meV quand nous passons de la surstructure Si (111) 7 x 7 à la surstructure Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°. Ce point s'accorde bien avec les résultats d'une analyse faite à $h\nu = 115$ eV des niveaux de coeur Si 2p. D'une surstructure à l'autre, nous n'avons détecté aucune modification, ni de leur forme, ni de leur position en énergie. Nous pouvons alors nous demander, pourquoi BOLMONT et al [297,298], à partir de leurs investigations par spectroscopie de rendement de photoémission, n'observent aucune variation du travail de sortie mais une modification de 0,4 eV de l'énergie d'ionisation ?

Par ailleurs, l'observation de ce pic à - 3,5 eV nous paraît essentielle dans la mesure où elle apporte quelques éclaircissements, certes qualitatifs, sur le placement des atomes d'argent par rapport à la surface du silicium. Notre argumentation repose sur deux points qui sont, d'une part, l'épaisseur du système testée dans nos expériences et, d'autre part, la comparaison avec les résultats sur les dépôts à froid. Ainsi, l'énergie d'excitation $h\nu$ étant égale à 50 eV, la profondeur d'échappement des photoélectrons est très faible. Cela nous renseigne sur la structure électronique d'une ou deux couches atomiques. L'existence très marquée de ce pic à - 3,5 eV traduit donc la présence d'atomes de silicium au voisinage ou dans le plan de la surface. Dans ce dernier cas, l'hypothèse d'atomes d'argent situés au-dessus doit être exclue. Elle conduirait à l'absence du pic à - 3,5 eV comme pour les dépôts à température ambiante. Finalement, pour rendre compte de ce pic à - 3,5 eV, on doit supposer que ***les atomes d'argent doivent nécessairement se loger entre les atomes de silicium pour laisser ces derniers apparents.***

Pour terminer, il nous paraît donc difficile d'expliquer la persistance d'un signal de photoémission aussi important à - 3,5 eV dans le cadre d'un modèle type WEHKING [256] où les atomes d'argent, placés au-dessus de la surface, masquent les atomes de silicium (figure 85). En revanche, nous serions tentés de favoriser l'arrangement atomique de SAITOH et al [286,304]. A partir de mesures de rétrodiffusion d'ions, ces auteurs suggèrent un modèle (''embeddment model'') qui suppose un enfoncement des atomes d'argent dans la surface de silicium (figure 98b)

Nous avons donc montré, que le recuit d'une monocouche préalablement déposée à température ambiante sur une surface propre Si (111) 7 x 7 implique une structuration de la surface, pour laquelle nous observons en photoémission angulaire, d'une part deux nouveaux états électroniques (- 1,0 eV et - 1,9 eV à $\theta = 0°$), d'autre part une bande Ag 4d très étroite avec deux pics très prononcés à - 5,65 eV et - 6,35 eV. Au surplus, cette émission s'élargit d'une façon non négligeable si l'on recuit des dépôts plus importants. Dans le cas d'une monocouche recuite, les profondes modifications du spectre de photoémission traduisent la mise en jeu de fortes interactions Ag-Si et laissent supposer que les atomes d'argent semblent ''se nicher'' entre les atomes de silicium.

c - Comparaison avec d'autres études

Comme nous allons le constater, la comparaison avec d'autres études révèle une étonnante cohérence avec les résultats de photoémission disponibles. Toutefois, de cette confrontation, se dégagent deux grandes écoles concernant l'interprétation en termes de modèles d'arrangement atomique. La première suppose un placement des atomes d'argent au-dessus de la surface, la seconde plus récente regroupe les partisans d'un arrangement en profondeur.

Rappelons que, dans les toutes premières expériences de ***photoémission intégrée*** à hν = 21,22 eV, WEHKING et al [256] étudient le début de la croissance ($0{,}2 \leqslant \Theta \leqslant 1$ mc) à 800 °K. Compte tenu des conditions expérimentales différentes, on peut raisonnablement dire que nos résultats sont en bon accord avec leurs observations. Cependant, la photoémission angulaire paraît mieux adaptée aux études des interfaces : ainsi, ils constatent la disparition des états de surface et détectent sous le niveau de Fermi trois structures à - 1,0 eV, - 5,6 eV (de largeur 1,2 eV) et - 6,9 eV. Nous pouvons préciser que dans nos expériences la largeur du pic à - 5,65 eV a été estimé à 0,8 eV. De surcroît, nos résultats divergent quand ces auteurs signalent que la forme du spectre n'évolue plus au-delà d'une monocouche. Enfin, de leurs analyses DEL, ils suggèrent l'existence de trimères d'argent situés au-dessus de la surface de silicium, modèle qui dans le principe est voisin de celui de LELAY et al [254,262,263], c'est-à-dire une disposition des atomes d'argent au-dessus de la surface.

Des expériences de ***photoémission angulaire*** ont été publiées récemment par le groupe de la XEROX (Palo Alto) qui a utilisé le rayonnement synchrotron (hν = 22 eV) pour étudier des dépôts de Al, Ag et Ni sur une surface Si (111) 7 x 7 [305-307]. Leurs travaux confirment nos investigations. En effet, ils rapportent une émission Ag 4d qui domine à - 5,7 eV et - 6,6 eV mais surtout, l'existence d'un nouvel état situé vers - 0,95 eV ($\theta = 0°$) dont l'intensité est maximale pour un angle polaire de 25°. Il présente une forte dispersion d'environ 350 mV selon les deux directions $\bar{\Gamma}\bar{M}'\bar{\Gamma}$ et $\bar{\Gamma}\bar{K}'\bar{M}'$ de la zone de Brillouin de la surface reconstruite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Néanmoins, ce groupe met en évidence pour cet état une dépendance azimuthale en émission hors normale ($\theta = 25°$) que nous n'avons pas observée ni en émission normale ($\theta = 0°$) ni en émission hors normale ($\theta = 12°$ et 27°) à hν = 50 eV. Il est toutefois possible que cet apparent désaccord puisse être relié à des énergies de photons incidents différentes. D'après ces auteurs, cette symétrie azimuthale d'ordre trois s'accommode bien avec le modèle d'arrangement cristallographique de WEHKING et al [256], où des atomes d'argent par groupe de trois se trouvent centrés au-dessus des atomes de silicium de la seconde couche (figure 85).

Il convient enfin de mentionner que nos résultats se comparent aussi très favorablement avec l'étude toute récente de HANDBÜCKEN et al [301] faite à hν = 21,22 eV. Somme toute, ils retrouvent des résultats très voisins de ceux du groupe de la XEROX, avec l'existence d'un état vers - 1,3 eV à $\theta = 20°$ suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}'$.

En définitive, à la suite de tous ces résultats, il paraît bien établi, maintenant, que la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est caractérisée par de nouveaux états électroniques. Il semble également admis que le mécanisme de croissance est de type STRANSKI-KRASTANOV, c'est-à-dire la formation d'ilôts tridimentionnels sur une couche intermédiaire ordonnée $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Il est aussi acquis que la taille, la forme, la densité et la nucléation des cristallites dépendent du recouvrement et de la température [260] mais la qualité de la surface serait aussi un paramètre important [261,308]. Des résultats récents montrent que le recouvrement à partir duquel se produit le début de l'agglomération sous forme de cristallites, dépend de la quantité de carbone présent en surface [309]. Cela lève partiellement la controverse évoquée dans le chapitre d'introduction. Enfin, il demeure toujours une certaine incertitude sur ***la cristallographie de la première couche ordonnée.***

En effet, ainsi que nous l'avons déjà écrit, nos résultats ne s'accordent pas avec un modèle type WEHKING [256] mais sembleraient plutôt favoriser le modèle de SAITOH et al [285,304], où les atomes d'argent se fixent entre les atomes de silicium. De surcroît, ce type d'arrangement est confirmé par de récents travaux sur la cristallographie de surface. Ainsi, en entreprenant une analyse détaillée des intensités diffractées en DEL, TERADA et al [310] précisent leur modèle en donnant les déplacements des atomes de silicium des première et deuxième couches (figure 98c). Par ailleurs, une nouvelle preuve d'un tel arrangement est

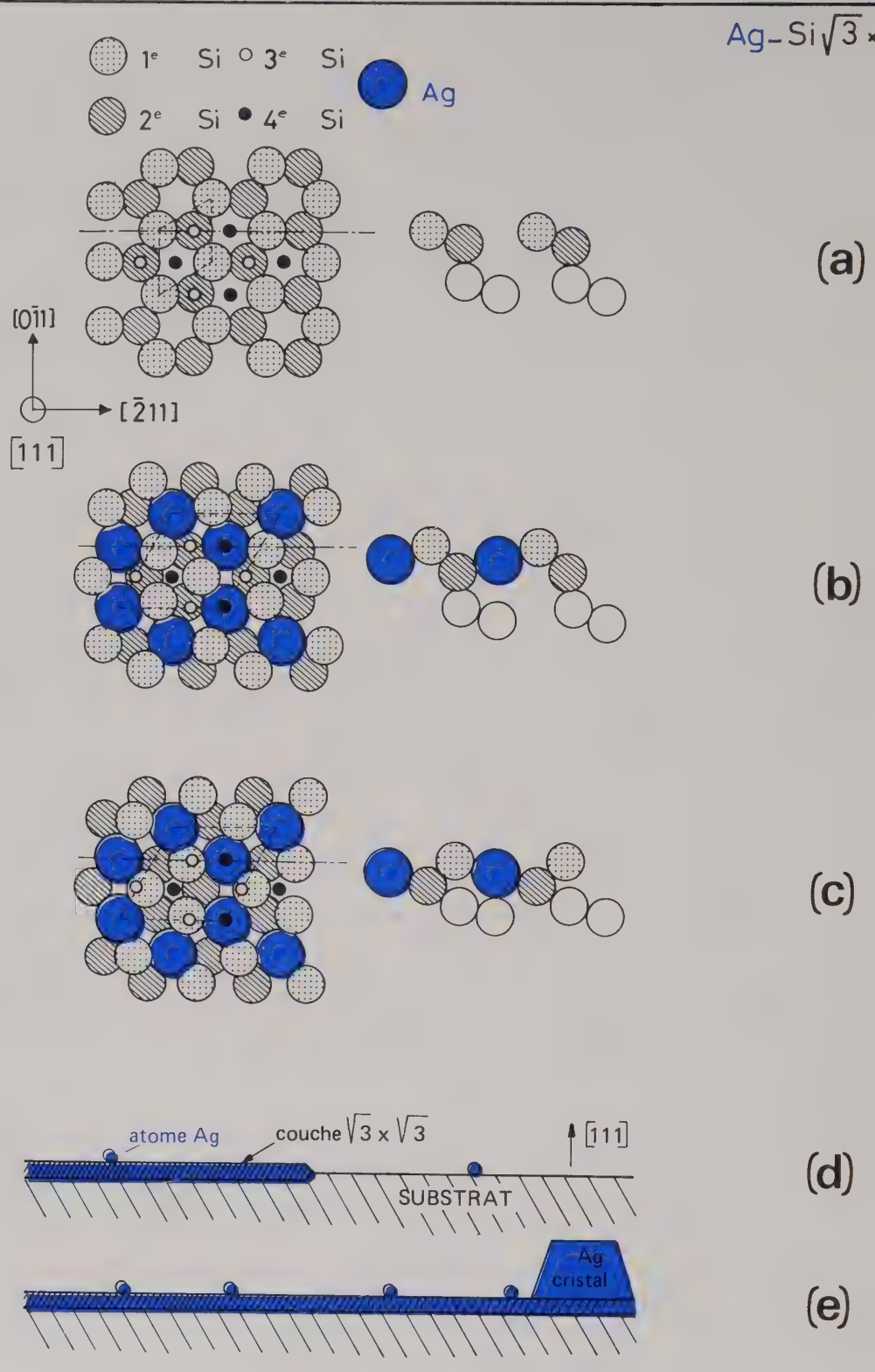


Figure 98 : Modèles pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° proposés par TERADA et al [310]
a - Surface Si(111) non reconstruite
b - Atomes d'argent enfoncés entre les atomes de silicium
c - Comme (b), plus une modification de la position des atomes Si de la deuxième couche
d et e - Vue de côté, respectivement avant et après complétion de la couche $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

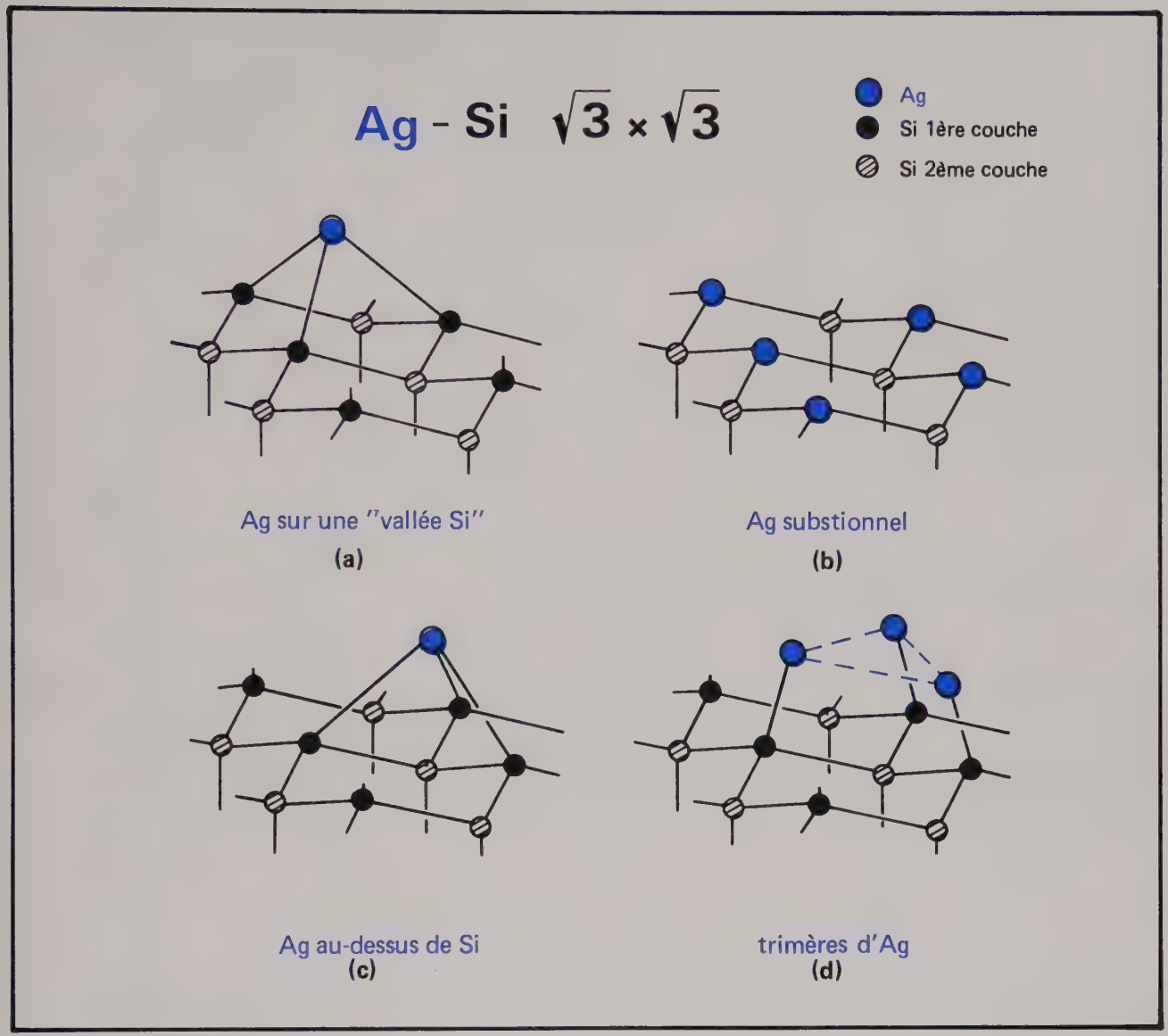


Figure 99 : Modèles (a) et (b) proposés par STÖHR et JAEGER [295] comparés aux premiers modèles (c) et (d) suggérés [262,256] (cf. figure 85)

apportée par les résultats d'EXAFS de surface de STOHR et JAEGER [295] présentés au dernier congrès PCSI. L'exploitation des spectres indique que, l'argent se trouve très près de la surface, voire à l'intérieur, impliquant des déplacements latéraux des atomes de silicium. Les auteurs proposent deux types de sites (figure 99) : les atomes d'argent "coiffent les vallées" de la surface Si (111) et/ou se substituent aux atomes de silicium de la première couche. D'après des calculs récents [311] prenant en compte le couplage entre les orbitales s de l'argent et celles des liaisons pendantes du silicium, le premier site (remplissage des vallées) paraît énergétiquement plus favorable que le site où l'argent se fixe au dessus de la surface (cf. appendice). Nos expériences avec l'oxygène (cf. chapitre E-V), nous incitent à penser que ce couplage est certainement très important pour empêcher tout adsorption d'oxygène. Enfin, pour terminer cette revue des modèles récents, citons que LE LAY et al [312] proposent un nouvel arrangement. Celui-ci est compatible avec leur modèle initial en nid d'abeilles et la valeur du taux de recouvrement égale à 1 mc, admise maintenant pour la complétion de la première couche ordonnée : cet arrangement suppose que les atomes d'argent supplémentaires sont situés au centre des hexagones de la structure en nid d'abeilles mais légèrement abaissés (cf. appendice : figure A3). Remarquons que tous ces modèles supposent, par souci de simplification évidente, une surface Si (111) de départ idéale et pas reconstruite 7 x 7. Il paraît en effet difficile de tenir compte des arrangements complexes évoqués dans la partie D pour la reconstruction 7 x 7.

Au terme de cette discussion et de cette revue des différents modèles, nous basant sur nos résultats et sur les récentes analyses cristallographiques, nous donnons plutôt la préférence à un arrangement des atomes d'argent en profondeur.

Notre étude sur la première couche ordonnée bidimensionnelle Ag-Si (111) $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ R30° apporte deux résultats essentiels : d'une part l'existence de nouveaux états électroniques induits par la présence de fortes interactions Ag-Si liées à la surstructure $\sqrt{3}x\sqrt{3}$, d'autre part, la confirmation que les atomes d'argent ne se trouvent pas situés au-dessus du substrat mais logés entre les atomes de silicium. Nous avons par là mis en évidence la sensibilité de la photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron, pour l'étude des premiers stades de la croissance des interfaces.

III. – ETUDE DU SYSTEME Au-Si (111)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement aux tous premiers stades de la croissance, c'est-à-dire, à la formation de la première couche, que ce soit à température ambiante ou à plus haute température.

1. – CROISSANCE A TEMPERATURE AMBIANTE

a - Présentation des résultats

Dans notre étude, l'interface est réalisée à partir de faibles recouvrements (0,2, 2/3, 4/3, 1 et 1,6 monocouches) d'or déposés à température ambiante sur une surface Si (111) 7 x 7. Pour la commodité de l'exposé, les résultats obtenus sont décrits en distinguant, d'une part les investigations cristallochimiques et, d'autre part les propriétés électroniques.

L'évolution des mesures AUGER en fonction du taux de recouvrement Θ est présentée sur la figure 100. Le spectre du silicium est caractérisé par son pic principal bien connu situé à 91 eV correspondant à la transition AUGER LVV. La présence d'or est identifiable grâce à un pic marqué situé à 69 eV, associé à la transition AUGER NVV. Dans la gamme de recouvrements étudiée, la forme et la position des raies ne sont pas modifiées. Toutefois, la croissance de l'or sur la surface Si (111) 7 x 7 s'accompagne, comme on pouvait s'y attendre,

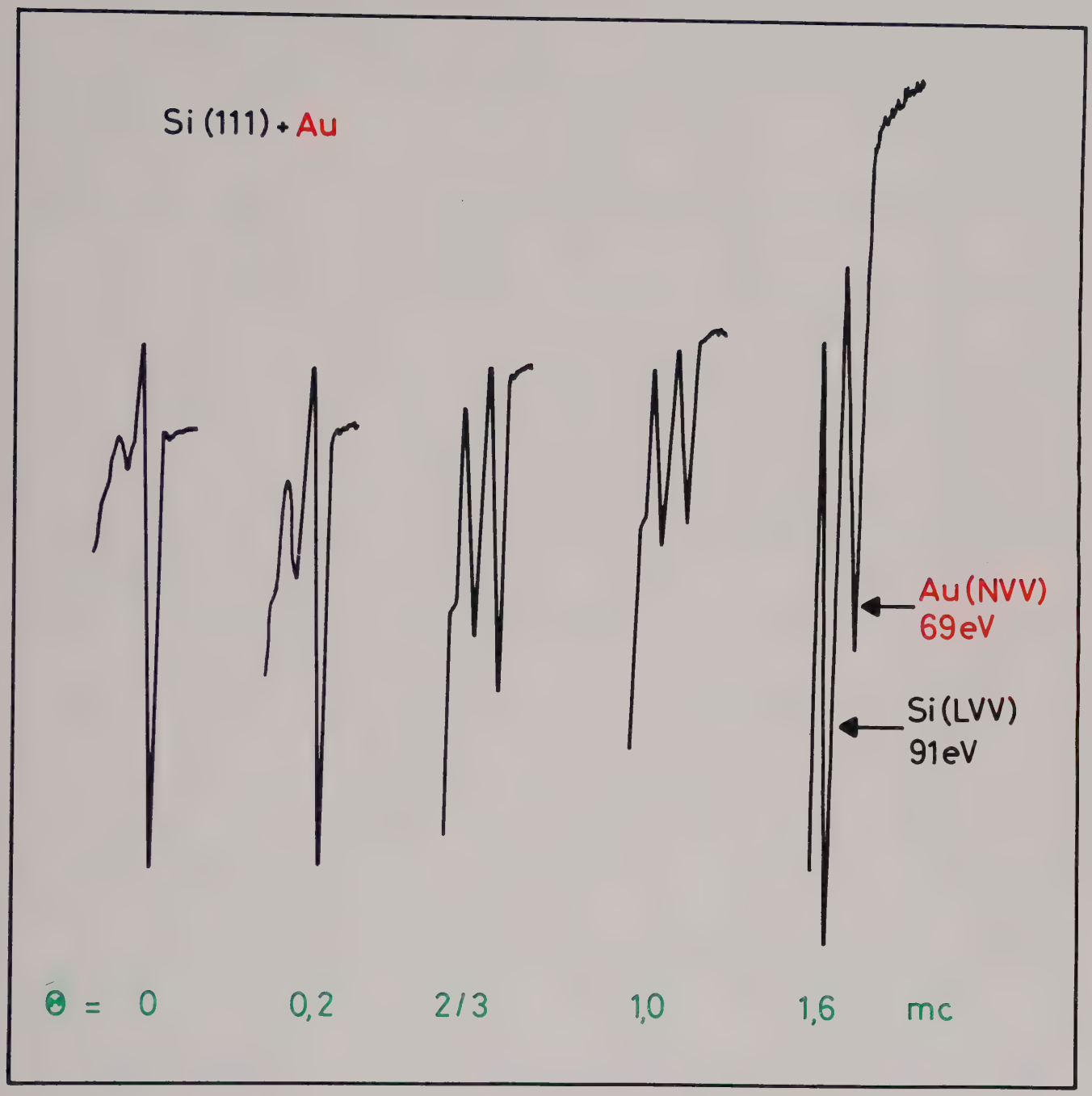


Figure 100 : Evolution des spectres AUGER en fonction du dépôt d'or réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7x7.

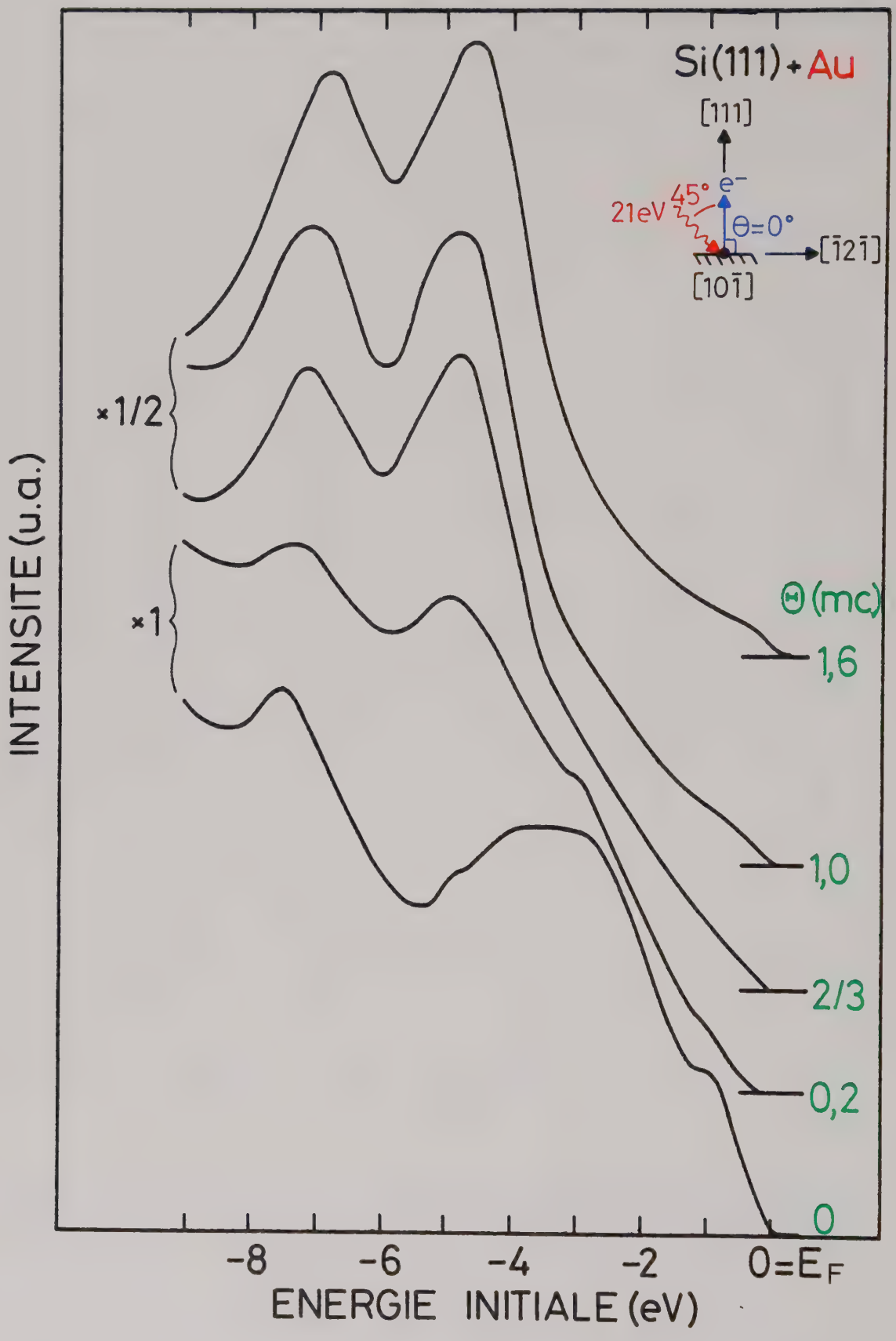


Figure 101 : Evolution des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation sp ($\alpha = 45°$) en fonction du dépôt d'or réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7x7.

de la décroissance progressive de l'intensité du pic silicium. Parallèlement, on observe l'augmentation du signal de l'or. Pour un recouvrement d'environ une monocouche, les intensités des pics substrat et dépôt sont dans un rapport voisin de l'unité. Par ailleurs, aucune trace d'impuretés, telles que soufre, carbone et oxygène, n'est détectée.

Pour des raisons matérielles, nous n'avons pas photographié nos ***observations de diffraction d'électrons lents.*** Celles-ci montrent, pour des recouvrements croissants, l'évolution suivante :

- dès $\Theta = 0{,}2$ mc, on constate la disparition des taches fractionnaires de la structure initiale 7 x 7. On note la persistance de la coordination 1 x 1 du substrat.

- pour $\Theta \geqslant 1$ mc, les taches d'ordre entier s'estompent progressivement, ne laissant qu'un fond continu assez diffus.

La figure 101 regroupe les ***spectres de photoémission*** enregistrés à chaque étape de la croissance. Ils sont obtenus avec une énergie de photons de 21 eV. Les conditions expérimentales concernant la géométrie de l'expérience sont les suivantes :

- l'angle d'incidence α de la lumière excitatrice est de 45° par rapport à la normale à l'échantillon. Cela définit une polarisation mélangée, dite mixte sp. Le plan d'incidence de la lumière est confondu avec le plan miroir (101).

- l'émission des photoélectrons est détectée à la normale (θ=0°). On examine donc le point $\bar{\Gamma}$ de la zone de Brillouin puisque $k_{//}$=0.

- les échantillons sont faiblement dopés ; $n = 1{,}1 \times 10^{14}$ cm^{-3}

- la position énergétique des transitions est repérée par rapport au niveau de Fermi (cf. chapitre E.III.1 sur l'argent).

En fonction du taux de recouvrement Θ , le comportement des spectres permet les observations suivantes :

- à $\Theta = 0$ mc, on obtient la courbe caractéristique ($h\nu = 21$ eV, θ=0°) de la surface propre Si (111) 7 x 7 avec la structure due aux liaisons pendantes et localisée à - 0,95 eV.

- dès $\Theta = 0{,}2$ mc, on constate la forte réduction de la densité d'états de surface située près du niveau de Fermi. A des énergies de liaison plus élevées, on observe deux structures très marquées à - 4,95 et - 7,25 eV, associées aux fortes densités des électrons 5d de l'or.

- pour 0,2 mc $\leqslant \Theta \leqslant$ 1 mc, la contribution des états du silicium n'est rapidement plus discernable. On note une augmentation de l'intensité des transitions de l'or mais aucune variation de leur énergie de liaison.

- pour 1 mc $\leqslant \Theta \leqslant$ 1,6 mc, on remarque un léger déplacement vers le niveau de Fermi, des positions énergétiques des densités électroniques de l'or. Dans la région du niveau de Fermi, la densité d'états a très sensiblement augmenté.

Une analyse en fonction de l'angle polaire θ n'entraîne rigoureusement aucune modification, ni en forme, ni en position énergétique des spectres de photoémission.

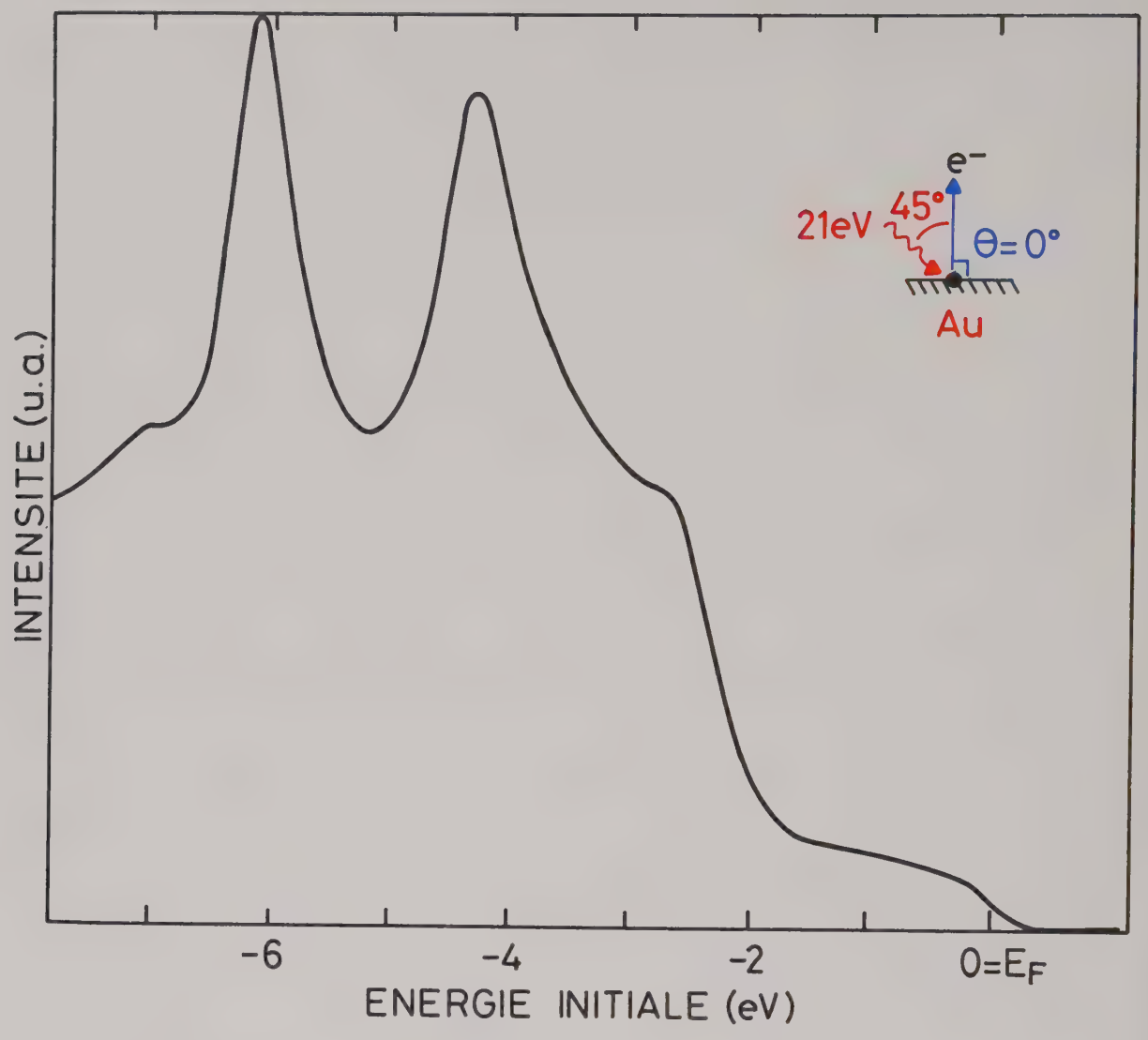


Figure 102 : Courbe de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation sp ($\alpha = 45°$) d'un échantillon d'or polycristallin propre.

b - Interprétation

Les spectres de photoémission angulaire de la surface Si (111) 7 x 7 propre ont été largement discutés dans la partie D précédente. En préambule aux discussions ultérieures, on peut toutefois rappeler quelques résultats et interprétations pour décrire le spectre initial avant croissance.

A $\Theta = 0$ mc, on retrouve en effet la structure bien connue située à -0,95 eV sous le niveau de Fermi et associée aux liaisons rompues des atomes de silicium de la surface. Elle émerge sous forme d'un épaulement et non d'un pic en raison des conditions expérimentales ($h\nu = 21$ eV, $\alpha = 45°$). La densité d'états observée à plus basse énergie entre - 1,5 et - 5 eV est due à des états de surface superposés à la contribution des états de volume. L'existence de la structure vers - 7,5 eV a probablement pour origine l'hybridation sp des orbitales du silicium. L'intensité de cette structure dépend aussi du degré de perfection de la qualité de la surface. En effet, on a vu qu'elle croît étonnamment après exposition à de très faibles quantités d'oxygène (cf. partie D).

Pour $\Theta = 0{,}2$ mc, la forte réduction de l'émission initiale des états de surface des liaisons rompues, indique de toute évidence, la mise en oeuvre de puissantes interactions Au-Si à température ambiante et dès les très faibles dépôts. Les observations DEL le confirment : dans les tous premiers stades de la formation de l'interface, les interactions entre atomes de silicium et atomes d'or sont suffisamment fortes pour supprimer les taches fractionnaires de la structure 7 x 7 de départ.

L'analyse des positions énergétiques des deux structures associées aux électrons 5d de l'or permet de confirmer l'interprétation précédente et de préciser les propriétés électroniques et la nature de la zone de surface.

Pour ce faire, nous avons recherché des comparaisons avec des résultats de photoémission obtenus avec la même énergie d'excitation ($h\nu = 21$ eV) mais sur des systèmes quelque peu différents. Avec la figure 102, on constate tout d'abord que les énergies de liaison des deux maxima (- 4,95 et - 7,25 eV) sont plus élevées que celles observées dans le cas de l'or pur. Cette figure représente la courbe de photoémission que nous avons obtenue avec un échantillon polycristallin d'or propre dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour les études de croissance. La forme du spectre est analogue à celles publiées par ailleurs à la suite d'expériences réalisées sur des films épais d'or polycristallin [313-317]. On remarque notamment la montée de la bande de valence vers - 1,7 eV sous le niveau de Fermi et on distingue trois structures situées à - 2,7 - 4,30 et - 6,10 eV sous E_F. Une simple comparaison entre les courbes des figures 101 et 102 prouverait que l'interface Au-Si n'est certes pas abrupte, mais bien au contraire très fortement diffuse. Cela est lié vraisemblablement aux fortes interactions Au-Si signalées.

On pourrait objecter que l'absence de similitudes avec l'or massif n'est pas surprenante compte tenu des faibles valeurs du recouvrement d'or. Nous avons alors tenté un parallèle avec les positions énergétiques observées dans des expériences sur de petits agrégats d'or[316]. Mais quelle que soit leur taille, aucun accord satisfaisant n'a pu être trouvé.

Ces premières constatations nous apprennent que les atomes d'or, dans le domaine de la monocouche, ne forment, ni une couche uniforme, ni des amas détectables par photoémission, mais plutôt une zone mixte Au-Si, induite par l'important mécanisme d'interdiffusion avec les atomes de silicium. Effectivement, on constate que la position et la séparation en énergie des deux transitions Au 5d, observées dès 0,2 monocouche, sont bien mieux corrélées avec les propriétés d'alliages métalliques amorphes Au-Si. Le point délicat concerne alors l'évaluation exacte de la ***composition de l'alliage*** que nous avons formé.

Ainsi, nos résultats se comparent favorablement à ceux obtenus par photoémission X sur des alliages tridimensionnels Au_{1-x} Si_x amorphes [318] obtenus par trempe rapide à partir de la phase liquide [319]. Cette comparaison permet en outre de suggérer que la concentration en atomes d'or de l'alliage réalisé dans nos expériences est importante. Le spectre obtenu est voisin de celui d'un alliage de composition eutectique $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$. En effet, dans ce cas, HIRAKI et al [318] rapportent pour la densité d'états des électrons 5d de l'or, deux maxima situés à environ - 4,4 et - 6,6 et sous le niveau de Fermi. Il faut ajouter que, dans les mêmes conditions d'analyse, ces auteurs observent pour un dépôt épais d'or sur un substrat de silicium, une contribution des électrons Au 5d nettement plus proche du niveau de Fermi.

L'interprétation de la formation, dans la toute première phase de la croissance, d'un alliage de composition proche de l'eutectique, s'appuie également sur une comparaison avec des calculs menés par HAUSER et al [320]. Ces auteurs décrivent remarquablement bien leurs mesures optiques entreprises sur des films amorphes d'alliages Au_{1-x} Si_x [321]. Quand la concentration x en silicium augmente, ils constatent que l'énergie de la première transition interbande (bande d $\longrightarrow$ niveau de Fermi) augmente également, la bande d ayant donc tendance à s'écarter de E_F. Ces auteurs montrent que les valeurs de ces décalages sont en excellent accord avec les prédictions théoriques formulées dans une simple approximation de bandes rigides. L'or pur ($x = 0$) donne une énergie de 1,6 eV assez proche du début vers 1,7 eV de l'émission Au 5d de la figure 101. Ainsi, revenant à notre spectre de photoémission de la zone alliée Au-Si obtenue pour les faibles dépôts, nous estimons, à partir du démarrage vers 3 eV de la bande d, la concentration x du silicium approximativement égale à 0,2. Cela permet donc d'arguer que l'interface Au-Si est riche en atomes d'or et de composition probablement peu éloignée de $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$ et étonnament assez proche de la composition eutectique ($Au_{0,81}$ $Si_{0,19}$).

La ***formation d'un alliage de composition*** $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$ ***dès les très faibles recouvrements*** est un résultat qui peut apparaître comme une confirmation supplémentaire d'une suggestion avancée par OTTAVIANI et al [322]. Ces auteurs pensent que les premiers stades de la formation de la barrière Schottky est gouvernée par une zone interfaciale de composition eutectique.

Nous n'avons tenu compte jusqu'à présent dans la discussion que des énergies de liaison des deux maxima observés dans la contribution des électrons 5d de l'or. On peut également commenter leur écart énergétique ("energy splitting") de 2,3 eV, en faisant appel au même canevas de comparaisons que précédemment. Notre interprétation de l'existence d'un alliage dans le domaine de la monocouche s'en trouve encore renforcée.

En effet, ***l'écart énergétique des deux maxima*** apparaît très nettement supérieur à 1,6 eV, valeur qui correspond à la séparation des niveaux de l'ion libre Au^+ dans la configuration $5d^3$ $6s^1$ compte tenu de la dégénerescence spin-orbite [323]. De même, il est difficile de le comparer aux énergies mesurées par LEE et al [316] dans ses expériences sur les agrégats. Cela conduit à des tailles d'agrégats beaucoup trop élevées comparées à la quantité d'or que nous avons déposée. Enfin, cet écart demeure inférieur à la valeur de 2,4 eV qui sépare les deux bandes d de l'or pur [313-317]. En revanche, l'accord est étonnamment satisfaisant avec les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'alliages de concentration élevée en atomes d'or [318].

Finalement, on constate pour l'émission 5d de l'or, dans le tout début de la croissance à température ambiante ($\Theta = 0,2$ mc) des caractéristiques qui peuvent être rapprochées de celles des alliages riches en or. On peut rappeler le comportement général, habituellement observé pour les alliages d'or, à savoir : quand la concentration du métal noble augmente, d'une

part la bande d de l'or se déplace vers les plus faibles énergies de liaison, d'autre part la séparation en énergie entre les deux maxima augmente. La limite est l'obtention des caractéristiques de l'or pur.

Au-delà de la monocouche, les énergies de liaison des deux maxima de la bande d diminuent légèrement, mais restent supérieures à celles de l'or polycristallin [313-317] Ce déplacement correspond très certainement à une variation de la composition de l'alliage constituant la zone de surface. Il est raisonnable de penser qu'avec un dépôt d'or croissant, la concentration en silicium a tendance à diminuer et la zone alliée à devenir encore plus riche en or. La densité d'états plus importante au niveau de Fermi incite à penser que le système prend un caractère légèrement métallique.

Terminons notre discussion en se remémorant l'absence de tout effet de l'angle polaire d'analyse sur les courbes de distribution énergétique. Cette observation assez étonnante, implique que ***la région superficielle*** sondée par la photoémission ($\simeq$ 10 Å) ***possède un caractère amorphe*** très prononcé. Cette information corrobore et précise nos investigations en diffraction d'électrons lents. Pour des dépôts supérieurs à 0,2 mc, la disparition graduelle de la structure 1 x 1 du substrat traduit que l'adsorption se fait de façon désordonnée. Au-delà de la monocouche, l'obtention d'un fond continu diffus et l'absence de toute structuration montrent que l'interface prend progressivement un caractère amorphe.

c - Comparaison avec d'autres études

Nos résultats indiquent que de faibles quantités d'or déposées à température ambiante induisent, par l'intermédiaire de fortes interactions Au-Si, la formation d'une interface diffuse, amorphe, ayant les propriétés d'un alliage riche en or, $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$. Pour compléter cette description de l'interface Au-Si, et surtout pour consolider notre interprétation d'une zone alliée or-silicium à concentration variable, la comparaison avec d'autres travaux sur la même interface est indispensable.

α - Les prévisions théoriques

La confrontation avec les rares prévisions théoriques faites sur les alliages d'or et de silicium se révèle qualitativement assez bonne. Fort peu de travaux, il est vrai, sont disponibles. Au surplus, ils sont très récents, en raison, d'une part de la difficulté extrême d'entreprendre des calculs autocohérents sur de tels systèmes désordonnés, d'autre part de la complexité liée à l'existence de deux espèces chimiques différentes . ***Deux approches théoriques*** méritent d'être rapportées car elles nous apportent quelques éclaircissements sur les propriétés électroniques de surface. Le choix de la composition de l'alliage dans ces calculs est subordonné à l'observation suivante : les alliages réalisés expérimentalement et les mieux connus ont une composition très proche de celle du point eutectique dans le diagramme de phase Au-Si.

Ainsi, MOUTTET et al [324] s'intéressent à la structure électronique de surface du système Au_4 Si/Si en mettant l'accent sur la structure électronique du silicium dans un environnement métallique. Pour ce faire, ils simulent sur ordinateur, par une méthode de dynamique moléculaire, une structure d'or dans un état liquide. Puis ils placent aléatoirement en surface une concentration déterminée d'atomes de silicium par substitution avec des atomes d'or, pour obtenir une composition de surface voisine de Au_4 Si. L'ensemble est ensuite refroidi brutalement à $0^{\circ}K$ pour obtenir un alliage amorphe. Sur la base de cette structure ainsi créée, ils calculent ensuite les densités d'états électroniques locales dans le cadre d'une description en liaisons fortes par la méthode des moments et des fractions continues.

De leurs investigations, on peut dégager les résultats suivants : la bande des électrons 5d est légèrement modifiée par rapport à l'or pur cristallin ou amorphe par la présence d'atomes de silicium en faible concentration. On note que les positions énergétiques des deux maxima sont en bon accord avec nos résultats Par contre, pour les densités d'états électroniques s et p du silicium, les modifications par rapport au cas cristallin sont plus sensibles. Notamment, une densité importante d'électrons p au niveau de Fermi confère au silicium un caractère métallique prononcé. Dans ces calculs assez éloignés de notre situation expérimentale, il ressort néanmoins, que de fortes interactions Au-Si peuvent exister impliquant de profondes modifications de la densité électronique locale du silicium. Cela peut expliquer en partie que la courbe de photoémission, dès 0,2 monocouche, présente un spectre de silicium très perturbé.

L'analyse théorique de BISI et al[325] est sensiblement différente. D'une part, ils s'intéressent au composé Au_3Si : celui-ci correspond au siliciure métastable de structure orthorhombique dans la phase δ , observé pour des dépôts à chaud ($T > 100°$ C). D'autre part, ils entreprennent un calcul de structure de bandes de volume avec une approche semi-empirique de type Hückel, en approximant la maille orthorhombique par une maille cubique. Une étude comparative est menée avec le système stable Pd-Si. L'accent est surtout mis sur les couplages possibles entre les orbitales d du métal et p du silicium. Enfin, leur analyse est illustrée par des expériences de photoémission.

Leurs résultats montrent que la bande d de l'or pour Au_3Si comprend deux contributions : la plus large s'étend entre - 3,5 et - 6,5 eV sous le niveau de Fermi tandis que l'autre, moins large, est centrée vers - 7,2 eV. La séparation énergétique est égale à 2,3 eV. On peut ajouter que leurs calculs ne permettent pas de mettre en évidence un couplage préférentiel important entre les bandes d de l'or et les états p du silicium, les densités d'états sp de l'or et du silicium ayant des contributions très semblables. Les différences observées avec les siliciures de palladium leur paraissent liées au remplissage de la bande d. La présence d'une bande d pleine pour l'or peut conduire à des interactions plus faibles entre les états Si p et Au d. L'expérience met en évidence une faible structure vers - 11 eV associée aux états sp et une contribution des états p du silicium dans la région proche du niveau de Fermi. Ces résultats de photoémission intégrée à 80 et 150 eV sur des dépôts de 3 et 7 mc à froid confirment par ailleurs les tendances générales qui ressortent du calcul : par rapport au métal pur, la montée de la bande d est moins raide, ses deux maxima sont situés à des énergies de liaison plus profondes et leur séparation énergétique diminue.

Au vue de la comparaison entre ces calculs théoriques et nos résultats expérimentaux, l'existence d'un alliage riche en or ne semble donc pas faire de doute, dans la gamme des quelques monocouches. Ces résultats théoriques, par ailleurs, nous confortent dans l'idée que ce type d'alliage est déjà formé dans les tous premiers stades du dépôt, c'est-à-dire, dès 0,2 monocouche.

β - Les résultats expérimentaux

Le résumé historique traité dans l'introduction démontre, que l'approche des propriétés de l'interface Au-Si que nous avons tentée, est relativement nouvelle grâce à l'emploi de la photoémission angulaire dans l'étude de l'influence de très faibles recouvrements d'or sur une surface Si (111) 7 x 7. Toutefois, le parallèle avec d'autres travaux existants doit être maintenant examiné. Certaines objections, qui semblent aller à l'encontre de notre interprétation, peuvent être ainsi écartées. Ces désaccords apparents sont liés essentiellement à la sensibilité de la spectroscopie AUGER et de la spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons lents, ainsi qu'à l'influence de la lumière excitatrice sur les spectres de photoémission.

Nous avons retrouvé en DEL les observations rapportées par plusieurs auteurs qui, à partir d'études structurales plus approfondies [262,271,275], déduisent les mêmes conclusions à savoir : une adsorption désordonnée dans le domaine de la monocouche. Ce résultat est d'ailleurs apparemment le même, quelle que soit la surstructure initiale de la face (111) du silicium, c'est-à-dire, 2 x 1 ou 7 x 7 [271]. Il est intéressant de souligner que nos observations DEL sur le système Au-Si diffèrent de celles que nous avons faites sur le système Ag-Si dans des conditions expérimentales identiques : en effet, la surstructure 7 x 7, bien que légèrement estompée, est toujours visible pour un dépôt d'une monocouche d'argent à température ambiante. Cela suppose que les atomes d'argent interraggissent plus faiblement que les atomes d'or avec la surface Si (111) 7 x 7.

L'interprétation en termes d'alliages n'est pas tout à fait nouvelle. En effet, ***l'existence d'une région diffuse et alliée a déjà été suggérée, mais pour un recouvrement élevé, supérieur à une valeur critique de plusieurs monocouches*** (5 mc pour OKUNO et al [275], 7 mc pour PERFETTI et al[277]). Ces valeurs paraissent correspondre à la formation d'un alliage Au-Si amorphe qui se traduit par le dédoublement de la raie AUGER du silicium en deux pics situés à 90 et 94 eV. Ce comportement est associé à la rupture de liaisons covalentes Si-Si et à l'existence de liaisons métalliques entre les atomes de silicium et d'or. Bien que nous n'observions pas de transition AUGER dédoublée dans les premiers stades du dépôt, nous restons persuadés malgré tout, de la formation d'un alliage dans le domaine de la monocouche. Notre conviction repose en partie sur l'argumentation suivante :

- pour de faibles taux de recouvrement, la transition AUGER est certainement dominée par la contribution des atomes du substrat qui conservent leur coordination tétraédrique.

- au demeurant, les mesures AUGER des alliages Au-Si obtenus par trempe rapide montrent que la raie AUGER ne se dédouble que vers une concentration d'atomes d'or d'environ 70 % [319].

- cette rupture de liaisons fortement covalentes Si-Si, produite par la présence de quelques fractions de monocouches d'or, est mise en évidence indirectement par des expériences de chimisorption. CROS et al[274,326,327] observent à température ambiante la croissance de SiO_2 sur une surface Si (111) recouverte d'une monocouche d'or, puis exposée à une pression d'oxygène. Cette expérience démontre certes l'action catalytique des atomes d'or à température ambiante. Mais elle tend aussi à prouver que des atomes de silicium, après avoir diffusé dans la couche d'or, sont dans l'état qui leur permet de former des tétraèdres SiO_4 et de retrouver ainsi un environnement tétraédrique. En outre, ce résultat apporte une fois de plus la confirmation que des interactions importantes Au-Si se manifestent dans le domaine de la monocouche.

- dans la gamme de ces faibles dépôts, le mode de détection dN/dE généralement utilisé dans les travaux évoqués [275,277] n'apparaît pas suffisamment sensible. En effet, les mesures réalisées par BARTH [279] sur la distribution N(E) semblent indiquer des variations sensibles, qui confirment que des atomes de silicium prennent un caractère métallique pour de très faibles dépôts.

A la lumière de tous ces commentaires, les conclusions du groupe HIRAKI et al[265,328], qui prétendent que le film d'or ne réagit brutalement avec le silicium qu'au delà d'une épaisseur de 4 ou 5 monocouches, paraissent bien surprenantes. Malgré de profonds bouleversements dans leurs spectres de pertes vers $\Theta \simeq 1$ mc, les auteurs développent en effet un modèle (''triggering mecanism'') dans lequel, l'or au-delà d'un dépôt critique ($\Theta_c = 4$ mc)

a la propriété de déclencher le processus d'interdiffusion avec le silicium et la formation d'une région interfaciale alliée ($\simeq$ 10 Å). Basé sur de nombreuses investigations expérimentales, ce modèle semblerait s'appliquer aux réactions de nombreux couples métal-semiconducteur. Toutefois, leurs conclusions peuvent paraître trop ambitieuses compte tenu des limitations de la technique que nous avons évoquées.

De même, l'interprétation de l'équipe italienne (PERFETTI et al [277]) semble également un peu étonnante. Ces auteurs affirment que 7 mc sont nécessaires pour former un alliage Au-Si. Il est peu vraisemblable que l'influence de la surstructure initiale (2 x 1) soit importante à ces taux de recouvrement. Il semble plus probable que la résolution de leur technique soit insuffisante.

Au surplus, des travaux très récents de NARUZAWA et al [274] par rétrodiffusion d'ions hélium, sembleraient indiquer que l'interprétation des spectres AUGER doit être faite avec prudence dáns les premiers stades de la croissance. En effet, ils signalent un mécanisme d'interdiffusion dès que l'épaisseur d'or atteint la monocouche. Des conclusions analogues sont fournies par CROS et al [200] à partir de spectres de pertes : ils observent la formation d'un alliage riche en atomes d'or dès le tout début de la croissance.

On peut aussi rappeler que ***les seules expériences de photoémission, du reste intégrée, réalisées sur l'interface Au-Si, l'ont été à température ambiante.*** Grâce au rayonnement synchrotron, BRAICOVICH et al [280-282] ont réalisé une étude dans une gamme étendue de recouvrements sur la surstructure 2 x 1 de cristaux clivés à trois énergies de photons (10,2 30 et 160 eV). Le comportement des spectres, que nous avons rapporté pour les premiers stades de la croissance est confirmé. Pour $\Theta = 1{,}6$ mc, la légère translation des bandes d que nous observons marque le début du mécanisme décrit par ces auteurs à plus forts recouvrements. L'émission des niveaux de coeur témoigne également du fort mécanisme d'interdiffusion qui se produit entre les atomes de silicium et d'or.

Concernant la nature de la région de surface, ils proposent, par contre, une interprétation de leurs spectres tout à fait différente de la nôtre, à savoir la formation d'une zone certes alliée, mais riche en silicium dans laquelle sont dispersés les atomes d'or. Ce n'est que pour des dépôts plus importants que l'interface devient riche en or. Cette suggestion est basée essentiellement sur l'écart énergétique de 1,4 eV (mesuré à $h\nu = 30$ eV) entre les deux maxima de l'émission d, coïncidant avec celui donné par des atomes d'or isolés. Mais on peut mentionner que :

- cet apparent désaccord avec nos résultats pourrait être lié à une surstructure initiale différente (2 x 1 ou 7 x 7) qui influencerait les premiers moments de la croissance, assez fortement pour être vu en photoémission mais pas suffisamment pour être mis en évidence par d'autres techniques. D'ailleurs, l'influence de la reconstruction de la surface Si (111) sur la formation de l'interface a été montrée récemment par photoémission [330].

- cette coïncidence pourrait être purement fortuite car elle pourrait être liée au choix de l'énergie excitatrice. Effectivement, on note que les auteurs reproduisent [280] un spectre à $h\nu = 21$ eV (pour $\Theta = 3$ mc) avec deux maxima séparés d'au moins 2 eV. Par ailleurs, on constate des modifications importantes de la bande de valence de l'or pur quand varie l'énergie des photons [313,316].

- à partir de l'intensité relative des niveaux de coeur de l'or et du silicium BRAICOVICH et al estiment que la région de surface ($\Theta \leqslant 2$ mc) est composée à 80 % de silicium. Toutefois, l'émission Si 2p reste constante, quand le dépôt d'or

varie entre 1,5 et 53 monocouches, due sans doute à une forte contribution du substrat.

Pour terminer cette discussion, nous précisons que le système Au-Si (111) n'est pas le seul à présenter ***un processus d'interdiffusion*** à température ambiante pour de faibles dépôts de l'ordre de la monocouche. En effet, c'est également le cas du sytème Cu-Si (111)[331] et aussi dans une moindre mesure, comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre précédent, le cas du système Ag-Si (111). Ce *serait donc, vraisemblablement, une propriété commune aux trois métaux nobles Ag, Au et Cu.*

La photoémission se révèle une fois de plus une technique très précieuse pour étudier les tous premiers moments de la croissance d'un métal sur une surface. De nos résultats, il faut retenir que, dès 0,2 monocouche , de très fortes interactions Au-Si existent, associées à un mécanisme d'interdiffusion important. Il en résulte la formation, dès les très faibles dépôts, d'un alliage riche en or, de composition voisine de $Au_{0,8}\ Si_{0,2}$*, étonnament proche de la composition eutectique. Selon ces résultats, l'interface est donc fortement diffuse. Les modifications suivantes ne se produisent qu'au-delà de la monocouche. La surface devient alors peu à peu amorphe, et le système s'enrichit en or.*

2. – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE : Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Pour examiner l'influence de la température, nous avons choisi de nous limiter à l'étude d'un cas bien précis. Pour cela, nous sommes partis de résultats acquis :

- d'une part, on s'accorde pour admettre que les spectres sont les mêmes si l'on réalise l'interface à partir, soit d'un dépôt d'or sur un substrat de silicium chauffé, soit d'un film d'or préalablement déposé à température ambiante puis recuit.

- d'autre part, en ce qui concerne la valeur du dépôt, la figure de diffraction bien connue $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° que l'on obtient avec un chauffage, s'observe avec le maximum de visibilité, pour un recouvrement d'environ une monocouche.

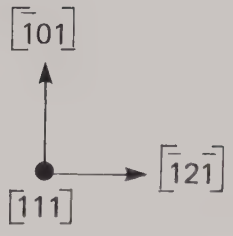
Compte tenu de ces faits expérimentaux, nous avons étudié la surstructure Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (ou surstructure R_3 par souci de simplification) réalisée de la façon suivante : nous avons déposé à température ambiante sur une surface Si (111) 7 x 7 propre une monocouche d'or que nous avons ensuite recuite à 600°C pendant trois minutes. Nous présentons ci-dessous la caractérisation et l'orientation de la surface obtenue avant de décrire les résultats de photoémission angulaire. Ceux-ci sont discutés en liaison avec nos observations faites avec l'argent.

a - Présentation des résultats

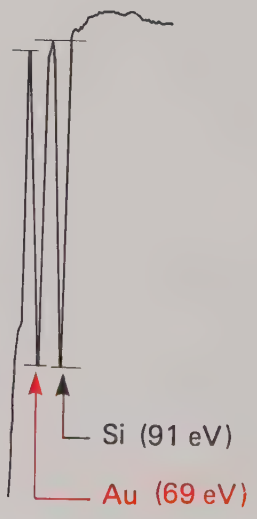
La figure 103 illustre les observations de DEL et de spectroscopie AUGER que nous avons obtenues chaque fois que nous avons réalisé la surstructure R_3 : celles de la surface Si (111) 7 x 7 propre, puis après traitement, celles de la surstructure R_3. En DEL, on peut indiquer que la surstructure R_3 est constituée par le réseau hexagonal 1 x 1 du substrat auquel se superpose un deuxième hexagone centré sur le premier mais tourné de 30° et de dimensions $\sqrt{3}$ fois plus petites. En spectroscopie AUGER, le spectre basse énergie révèle la présence de 2 raies associées aux transitions LVV du silicium et NVV de l'or respectivement situées à 91 et 69 eV.

Ep = 51eV

Si (111) 7x7



Ep = 42eV



Au - Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$R30°

Figure 103 : Caractérisation par DEL et par spectroscopie AUGER de :
- la surface Si (111) 7x7 propre.
- la surface Au - Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$R30° obtenue par recuit à 600°C d'une monocouche d'or déposée à température ambiante sur la surface Si (111) 7x7.

La figure 104 exprime l'analyse angulaire des photoélectrons émis à partir de la surstructure R_3. Les conditions expérimentales sont analogues à celles énoncées dans le paragraphe précédent pour les dépôts d'or à température ambiante, facilitant ainsi les comparaisons entre le cas amorphe et le cas ordonné. Rappelons que :

- énergie des photons, $h\nu = 21$ eV.
- angle d'incidence, $\alpha = 45°$ (polarisation sp).
- plan d'incidence de la lumière = plan miroir (101).
- l'azimuth est choisi de telle façon que la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde soit dirigée suivant la direction $[\bar{1}2\bar{1}]$. Cela permet l'analyse suivant la direction $\bar{\Gamma}\,\bar{M}$ de la zone de Brillouin de la surface non reconstruite, c'est-à-dire, également suivant la direction $\bar{\Gamma}\,\bar{K}'\bar{M}'$ de la zone de Brillouin de la surface reconstruite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. (figure 92).
- les structures qui apparaissent dans les courbes de distribution énergétique sont repérées par rapport au niveau de Fermi.

A l'examen de la figure 104, on relève les traits marquants suivants :

- *en émission normale* ($\theta = 0°$), le recuit a pour effet d'estomper presque complètement la faible densité d'états qui apparaissait distinctement au voisinage de E_F sur la surface amorphe. Parallèlement, on distingue deux épaulements (''c'' et ''d'') situés à -1,15 et - 2,75 eV. L'influence du recuit se traduit aussi par un déplacement vers le niveau de Fermi des positions énergétiques des deux maxima associés à l'émission, assez structurée, des électrons 5d de l'or. Leurs énergies de liaison sont maintenant égales à - 4,65 et - 7,05 eV. Entre ces deux structures très marquées, deux autres transitions émergent sous forme d'épaulements à - 5,25 et - 6,45 eV.
- *en émission hors normale* ($\theta \neq 0°$), la densité d'états dans la région du niveau de Fermi augmente avec l'angle polaire d'analyse. L'émission des deux pics de la bande Au 5d ne présente que de légères modifications, qui concernent essentiellement le pic principal situé à plus basse énergie de liaison. Celui-ci semble se translater vers des énergies de liaison moins profondes. A $\theta = 26°$, il se situe en effet vers - 6,45 eV tandis qu'un épaulement est à signaler vers -7,15 eV. En revanche, les positions du deuxième maximum et de son épaulement demeurent quasiment invariantes et respectivement égales à - 4,65 et - 5,25 eV. On peut signaler un changement d'intensité relative en faveur de ce deuxième couple de structures, qui devient nettement proéminent vers $\theta = 30°$.
- les modifications les plus importantes, quand l'angle polaire θ augmente, concernent la région située entre - 3 eV et E_F. Les deux structures situées initialement à - 1,15 et 2,75 eV se déplacent vers les plus grandes énergies de liaison. La transition ''c'' s'affirme nettement vers $\theta = 18°$ (au point $\bar{K}'$) et devient un pic très distinct vers $\theta = 26°$. A $\theta = 30°$ (vers $\bar{M}'$), ce pic est situé à - 1,90 eV. La forme de la transition ''d'' a un comportement moins spectaculaire. Elle est toutefois plus marquée vers $\theta = 10°$ mais demeure un épaulement dont la position énergétique est de - 3,30 eV à $\theta = 30°$.

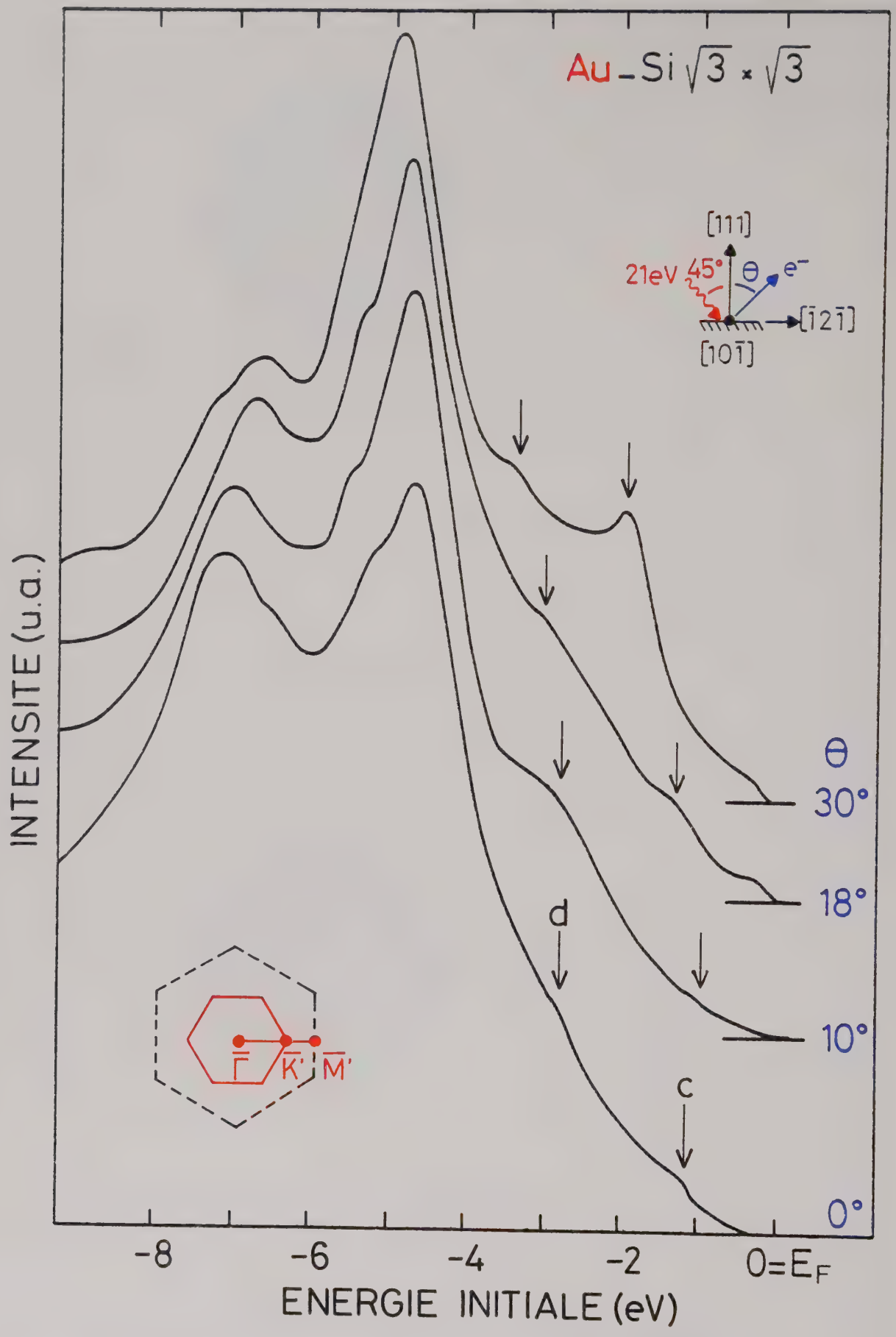


Figure 104 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp : $\alpha = 45°$) dans le plan (10$\bar{1}$) pour la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$. Les zones de Brillouin des surfaces 1x1 et $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sont représentées respectivement par une ligne pointillée et une ligne continue.

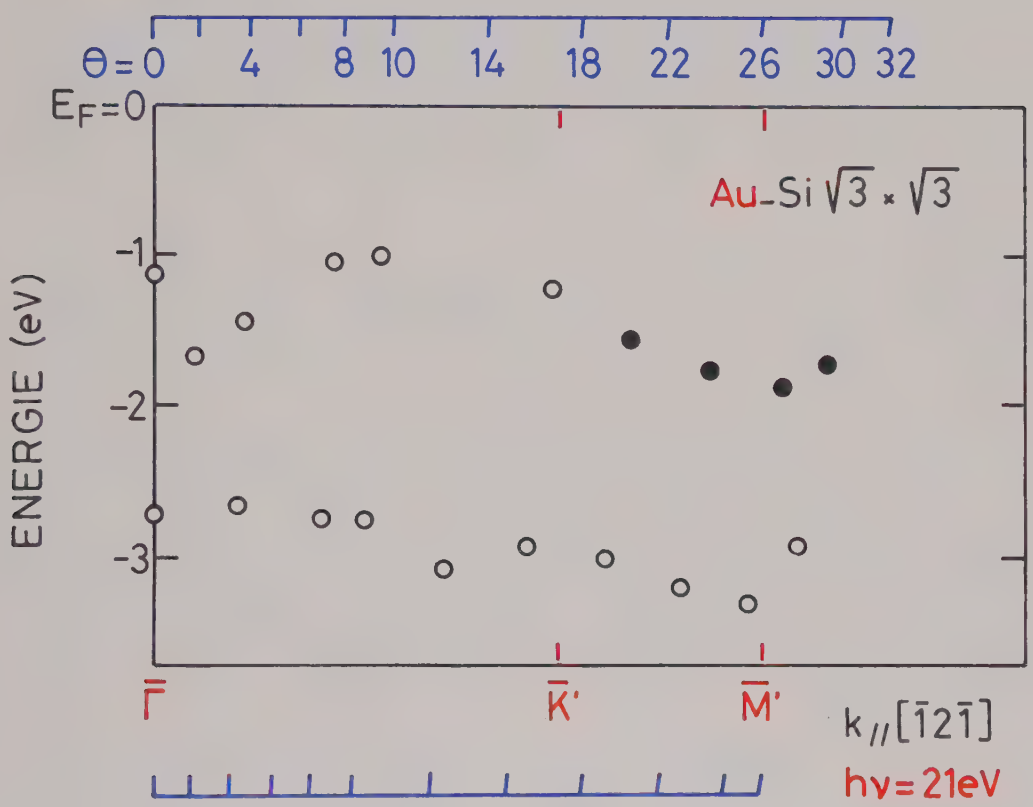


Figure 105 : Dispersion des deux états d'interface " c " et " d " de la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30°

Nous avons représenté sur la figure 105 la variation de la position énergétique des structures "c" et "d" quand l'angle polaire θ varie entre 0° et 32°, c'est-à-dire, la dispersion E_i ($k_{//}^{int}$). Pour ce faire, la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde $k_{//}^{int}$ est calculée en unités réduites à partir de l'expression 28 suivante :

$$\frac{k_{//}^{int}}{k_{ZB}} = \sqrt{\frac{E_i + h\nu + W}{E_{ZB}}} \sin\theta \qquad (E_i < o, W < o)$$

- $W = 4{,}50$ eV (30)
- $h\nu = 21$ eV qui implique que les points $\bar{K}'$ et $\bar{M}'$ dans la zone de Brillouin sont atteints pour des angles polaires respectivement égaux environ à 18° et 27,7°

Dans le tracé $E_i = f(k_{//}^{int})$ de la figure 105, un pic et un épaulement sont symbolisés respectivement par un point et un cercle. On retrouve donc les tendances déjà évoquées, qui se traduisent par une forte dispersion des deux structures vers les énergies de liaison plus profondes.

Un autre résultat intéresse le comportement de ces deux structures en fonction de la polarisation : celles-ci sont en effet insensibles à toute modification de l'angle d'incidence de la lumière entre 36° et 70°. Ces tests ont été faits pour différentes valeurs de l'angle polaire θ (0, 10°, 22° et 30°).

Enfin, la figure 106 représente les courbes de photoémission enregistrées en émission normale et à différentes énergies de photons comprises entre 15 et 25 eV (gamme d'énergie utilisable fournie par le monochromateur A41). Si les positions énergétiques des deux maxima conservent à peu près les mêmes valeurs, en revanche on constate des modulations d'intensité considérables, quand l'énergie des photons varie. Le pic situé vers - 4,65 reste toutefois la structure dominante. Enfin, une transition se détache nettement à - 2,35 eV pour $h\nu = 17$ eV et on distingue un épaulement vers - 1,75 eV pour $h\nu = 15$ eV.

b - Interprétation

La figure de diffraction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° montre que le recuit d'une monocouche d'or entraîne une structuration de composé de surface, c'est-à-dire, restaure un ordre à longue distance. Ceci prouve que l'interface amorphe réalisée à température ambiante ne correspond pas à un état d'équilibre du système. L'apparition d'une structure ordonnée en surface s'accompagne de profondes modifications des propriétés électroniques que nous nous proposons d'analyser. Pour entreprendre cette discussion, nous comparons les spectres obtenus en émission normale avant et après recuit. Puis nous interprétons les résultats de l'analyse angulaire.

Il est clair que le recuit induit la formation ***d'une nouvelle interface,*** comme en témoigne la diminution de la densité d'états au voisinage de E_F ($\theta = 0°$). Cette faible contribution, analogue à ce qui peut être observé sur une courbe de distribution énergétique d'un

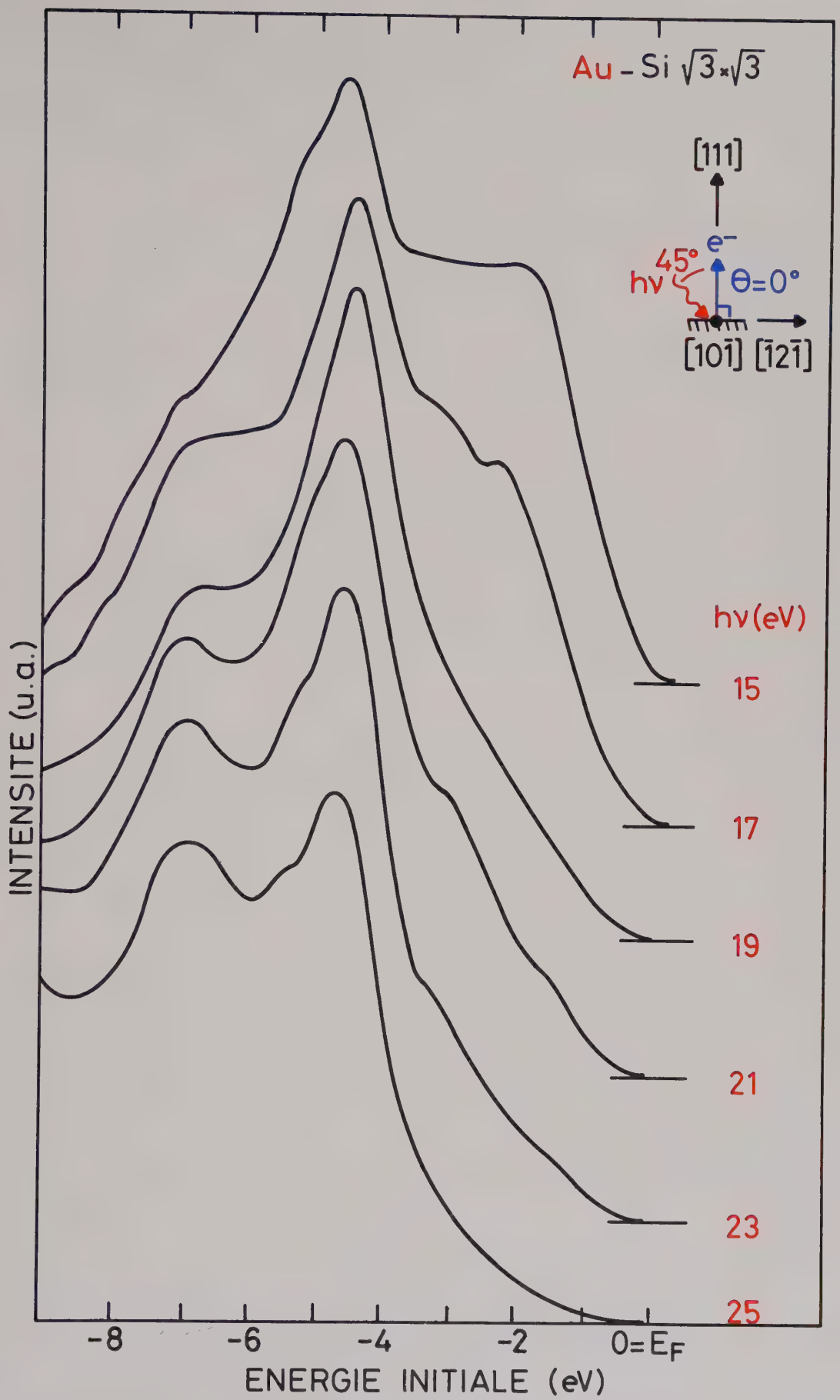


Figure 106 : Evolution en fonction de l'énergie h ν des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation sp ($\alpha = 45°$) pour la surface Au - Si (111) $\sqrt{3}$ x $\sqrt{R}30°$.

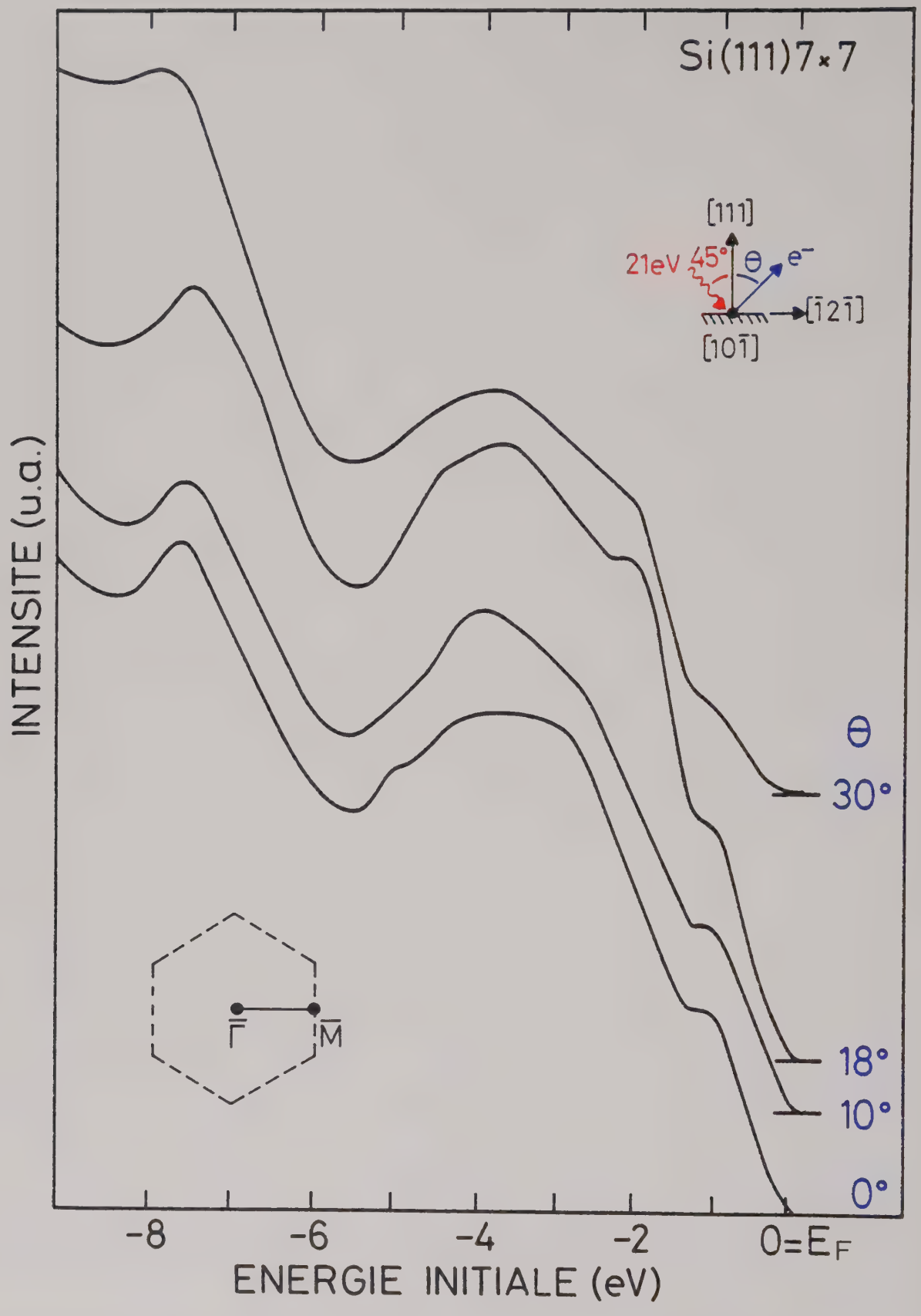


Figure 107 ; Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp : $\alpha = 45°$) dans le plan (101) pour la surface Si(111) 7x7 propre. L'analyse est faite suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$ de la zone de Brillouin de la surface non reconstruite 1x1.

semiconducteur, incite à penser que la surface,en s'ordonnant, présente un caractère davantage semiconducteur. Il faut rappeler que ce comportement est similaire à celui que nous avons observé sur l'interface Ag-Si. Il ressort donc de nos travaux que cette atténuation de l'émission près de E_F observée après recuit d'un faible dépôt d'or ou d'argent apparaît spécifique de la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et clairement associée à la structuration de la surface.

L'effet du recuit est également observé sur ***la forme et la position de la bande 5d de l'or*** ; cette observation renforce notre interprétation de l'existence d'une nouvelle interface Au-Si. Bien que l'intensité relative des deux maxima demeure globalement identique, l'émission des niveaux réalise maintenant quatre structures au lieu de deux très larges. Cette structuration renforcée du spectre reste encore très différente de ce qu'on obtient avec l'or pur (figure102). En outre, bien que les positions énergétiques des structures se déplacent vers le niveau de Fermi, l'amplitude limitée de ce décalage ($\simeq$ 300 mV) ne conduit pas aux énergies de liaisons caractéristiques de l'or massif.

Il ne fait donc pas de doute que l'on se trouve toujours en présence d'une importante interdiffusion avec de fortes interactions Au-Si. Les modifications de l'émission Au 5d traduisent en fait le changement qui se produit dans l'environnement des atomes d'or quand le recuit ordonne la surface. Qualitativement, on est tenté de dire que les atomes de métal sont dans un environnement qui se rapproche de celui de l'or pur. Cette variation des propriétés électroniques des atomes d'or trouve une confirmation dans l'effet important de l'énergie des photons incidents observé sur l'intensité de l'émission d de l'or. En effet, des modulations d'intensité non négligeables existent également dans le cas de l'or pur [313-315].

Après recuit, le faible décalage de l'émission Au 5d d'environ 300 mV vers le niveau de Fermi suggère que la concentration en atomes d'or au voisinage de la surface est légèrement plus élevée [200]. La composition de la nouvelle interface engendrée par le recuit n'est donc pas très éloignée de celle déterminée pour le dépôt à froid. Il convient de rappeler que dans ce dernier cas nous avons mis en évidence l'existence d'un alliage de composition $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$ proche de l'eutectique. Il est vraisemblable que dans le cas d'un dépôt recuit, la composition de l'alliage est encore voisine de celle de l'eutectique.

Le recuit, en revanche, perturbe fortement la région située entre les bandes Au 5d et le niveau de Fermi puisqu'il fait apparaitre ***deux transitions à - 1,15 et - 2,75 eV.*** Celles-ci dispersent fortement quand l'angle polaire varie. De plus, l'absence de tout effet de la polarisation de la lumière incidente sur ces structures, permet de penser qu'elles correspondent à des états ayant un caractère principalement s. Toutes ces observations montrent que ces états se comportent très differemment des états de surface intrinsèques de la face (111) du silicium. On peut se remémorer par exemple que l'état de surface dû aux liaisons rompues est situé à - 0,95 eV, ne disperse pas et possède un caractère sp_z (figure 107). Cette confrontation montre que les états mis en évidence à la normale à -1,15 et - 2,75 eV peuvent être identifiés comme de nouveaux états caractéristiques de la surstructure Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30°.

c - Comparaison avec d'autres études

Comme on pouvait le prévoir, la photoémission angulaire s'est donc révélée une sonde extrêmement fine. La nouveauté des renseignements fournis (essentiellement l'existence de nouveaux états électroniques) empêche une réelle comparaison avec d'autres résultats. Concernant les propriétés électroniques du système Au-Si recuit, rappelons que peu de travaux sont disponibles : en particulier la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents ne permet pas de préciser les premiers stades de la formation de l'interface [272,274,278]. Pour des recouvrements de l'ordre de la monocouche, les structures électroniques observées sont identiques, que les atomes d'or soient adsorbés sur un substrat chaud (cas ordonné) ou froid (cas amorphe).

Enfin, à notre connaissance, l'influence du recuit sur le système Au-Si n'a été examiné en photoémission que pour des recouvrements élevés d'environ 50 mc. Mentionnons cependant, que les niveaux de coeur Au 4f et Si 2p retrouvent après recuit la forme et la position qu'ils possèdent dans le cas d'un dépôt à froid de 1,5 mc.

En fait, la seule comparaison possible mais très intéressante, est celle que l'on doit faire avec la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Nous mettons en évidence pour les deux surfaces des propriétés électroniques semblables qui se manifestent par de nouveaux états, mais aussi par une réactivité quasi-nulle vis-à-vis de l'oxygène, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant. Cette similitude de comportement peut laisser supposer des structures voisines pour les deux surfaces.

En résumé, dans le cas d'un dépôt à froid d'une monocouche suivi d'un recuit, nous observons donc la formation d'un alliage dont la composition est voisine de celle de l'eutectique. Le fait qu'il soit ordonné modifie les propriétés électroniques de l'or. De la structuration de la surface en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$, il résulte également de nouveaux états d'interface. La photoémission angulaire dans le domaine des faibles dépôts permet donc de corréler les propriétés structurales et électroniques et de mettre en lumière des différences importantes entre surfaces amorphe et ordonnée.

V. – ETUDE DE L'ADSORPTION D'OXYGENE SUR LES SURFACES Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ET Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Dans ce chapitre, nous regroupons nos résultats concernant l'action de l'oxygène à température ambiante sur les deux surstructures:

- Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°
- Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°

obtenues par recuit (respectivement à 500° et 600° C) d'une monocouche de métal déposée préalablement à température ambiante sur une surface propre Si (111) 7 x 7.

En entreprenant cette étude, nous savons déjà qu'à température ambiante :

- d'une part, la surstructure Si (111) 7 x 7 se révèle particulièrement sensible à de très faibles doses d'oxygène (cf. partie D)
- d'autre part, dans le cas des systèmes amorphes Ag-Si et Au-Si , les atomes de métal ont un action catalytique étonnante qui se manifeste par la formation de SiO_2.

Il était donc intéressant de connaître la réactivité à l'oxygène de la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° des systèmes Ag-Si et Au-Si. Dès à présent, nous pouvons préciser que ces deux surfaces présentent la propriété surprenante d'être insensibles à une forte adsorption d'oxygène. Enfin, cette étude apporte d'une part une justification supplémentaire de nos précédents résultats et de leurs interprétations, d'autre part des précisions sur ce que pourrait être l'arrangement cristallographique de la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ pour laquelle aucun modèle n'a encore été proposé.

1. – PRESENTATION DES RESULTATS

L'échantillon est maintenu à température ambiante. La dose d'oxygène introduite est importante car égale à 6×10^4 L. Rappelons qu'un Langmuir correspond à une exposition à 10^{-6} torr pendant une seconde. Dans notre cas, la pression d'introduction et le temps d'exposition sont respectivement de 10^{-4} torr et de 10 minutes. Précisons enfin que l'oxygène utilisé est de haute pureté (N55) et que toutes les mesures et observations ont été faites dans un vide inférieur à 10^{-9} mbar.

Les résultats les plus spectaculaires sont sans doute ceux obtenus en spectroscopie AUGER et en diffractions d'électrons lents. En effet, après exposition à 6×10^4 L d'oxygène, nous ne constatons aucun changement dans le diagramme DEL. La symétrie et les dimensions de la maille superficielle ne sont pas modifiées : ni apparition ni disparition de taches de diffraction. Nous n'observons pas de changement de l'intensité des taches et du fond continu. Si des modifications existent, elles sont certainement très faibles.

Les mesures en spectroscopie AUGER montrent d'une part, que les pics à 91 eV et 69 eV, correspondant respectivement aux transitions LVV du silicium et NVV de l'or, demeurent insensibles à l'introduction de 6×10^4 L d'oxygène. Nous n'observons aucun changement dans la forme et la position des raies. En outre, nous ne détectons aucune trace d'oxygène dans la gamme 430 - 530 eV, où se développe habituellement le spectre AUGER caractéristique de l'oxygène avec ses trois structures dues aux transitions KLL, la plus intense devant se trouver vers 513 eV.

Les figures 108 et 109 illustrent les résultats obtenus en émission normale respectivement pour l'argent et pour l'or. Dans chaque cas, nous avons représenté les courbes avant et après exposition à la dose de 6×10^4 L d'oxygène. Les conditions expérimentales d'analyse sont les mêmes dans les deux cas mais diffèrent quelque peu de celles utilisées dans les études précédentes :

- énergie des photons $h\nu = 50$ eV.
- angle d'incidence $\alpha = 67{,}5°$ (polarisation fortement p).
- plan d'incidence de la lumière = plan miroir (101).
- les photoélectrons sont collectés dans la direction normale à la surface de l'échantillon ($\theta = 0°$). Par conséquent, on examine le point $\bar{\Gamma}$ de la zone de Brillouin, puisque $k_{//} = 0$.
- les structures sont repérées par rapport au niveau de Fermi, E_F.

Si nous nous intéressons tout d'abord au cas de la surstructure obtenue avec l'argent (figure 108), nous reconnaissons l'allure de la courbe de la figure 91. Il convient de noter que maintenant la direction analysée n'est pas $[01\bar{1}]$ mais la direction $[\bar{1}2\bar{1}]$ vérifiant par là qu'une variation d'azimuth de 30° n'affecte en aucune façon les spectres de photoémission. Nous distinguons ainsi :

- les deux épaulements à - 1,1 eV et - 1,9 eV qui correspondent à de nouveaux états électroniques caractérisant la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.
- le pic à - 3,5 eV qui provient de la contribution des états de volume du silicium

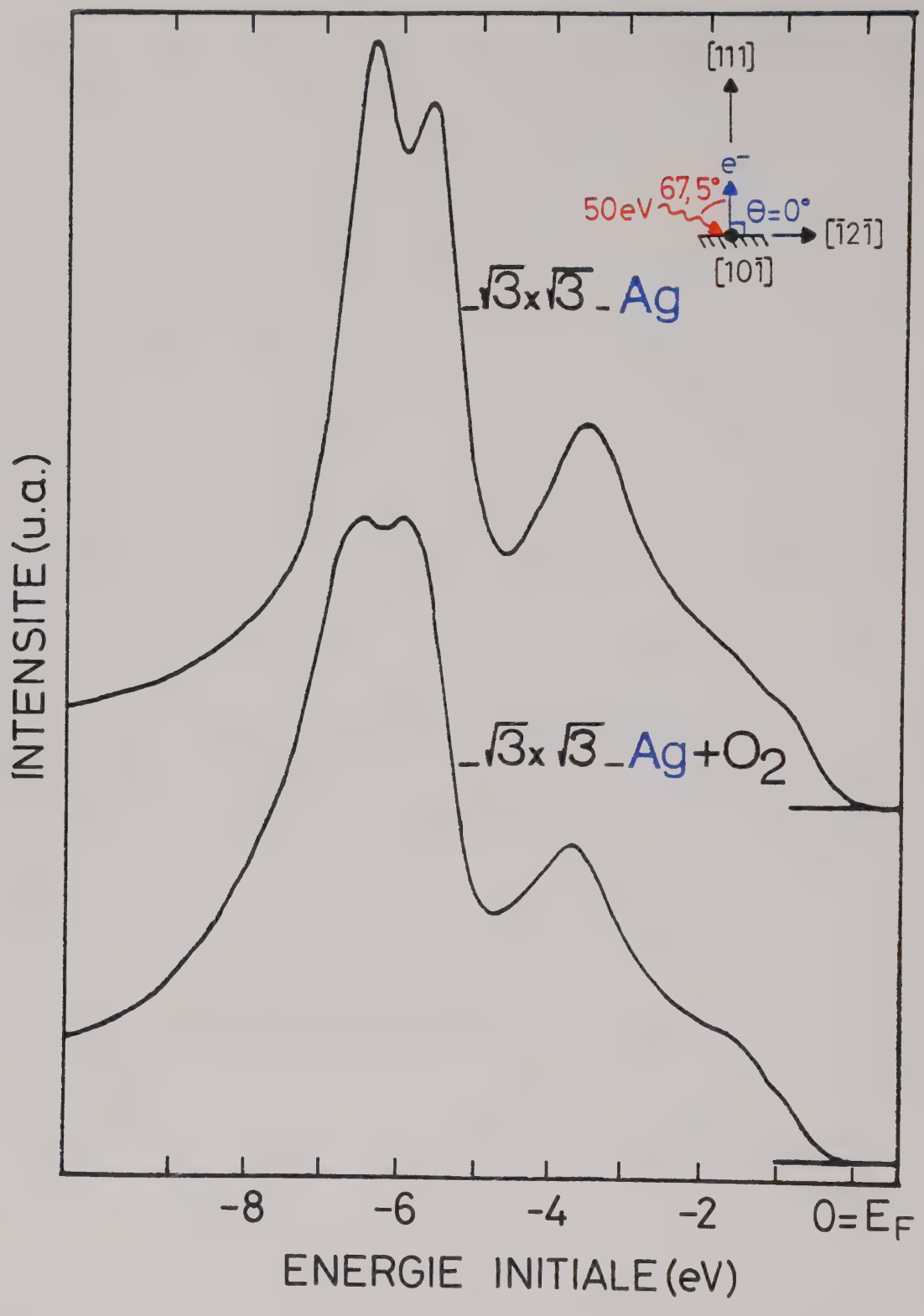


Figure 108 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67,5°$) pour la surface Ag - Si (111) $\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$R30° avant et après l'introduction de $6x10^4$ L d'oxygène.

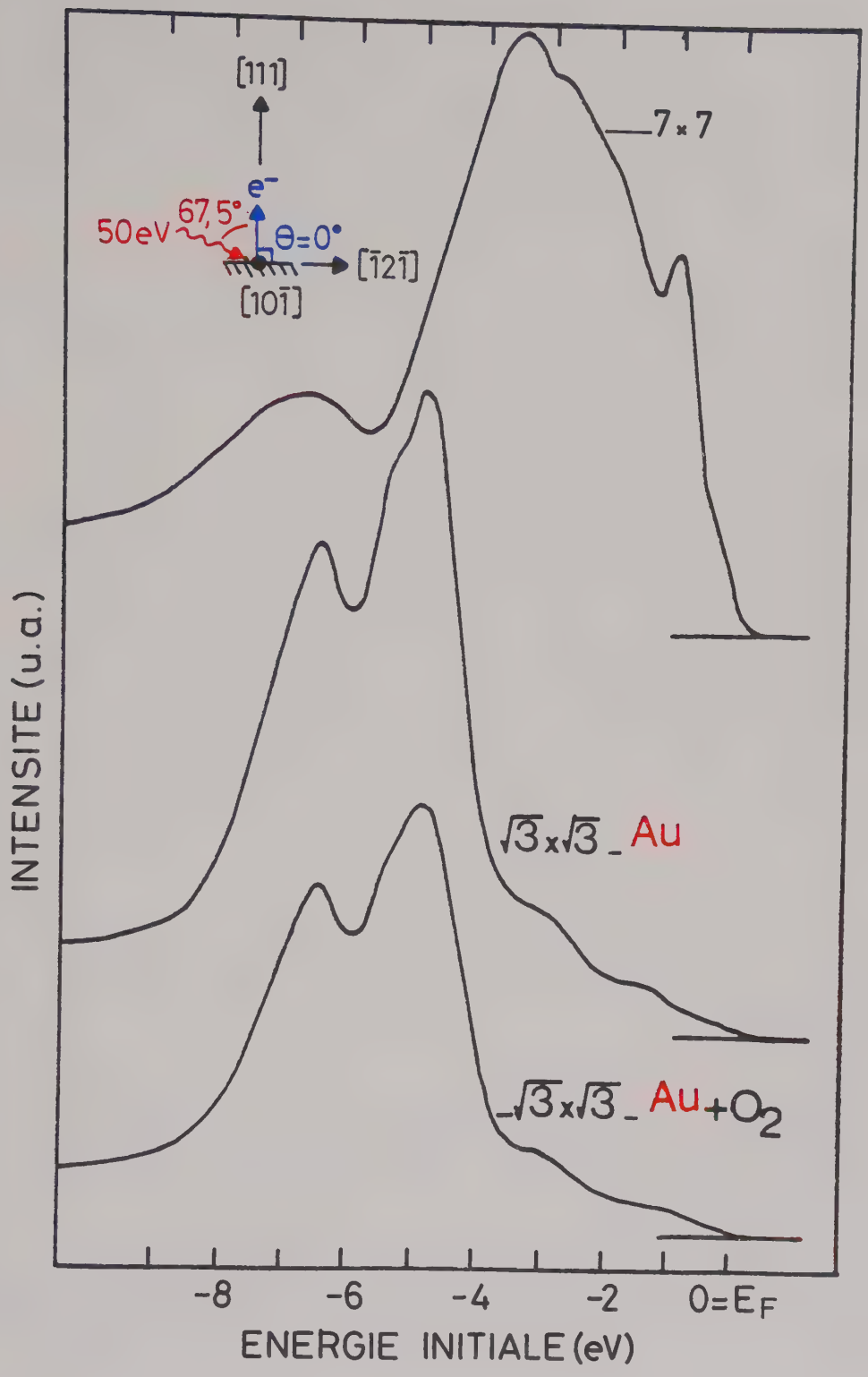


Figure 109 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p ($\alpha = 67{,}5°$) pour la surface Au - Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$ avant et après l'introduction de 6×10^4 L d'oxygène.

- l'importante émission Ag 4d avec ses deux pics à - 5,65 eV et - 6,35 eV et une largeur totale à mi-hauteur d'environ 1,6 eV

Après exposition à 6 x 10^4 L d'oxygène, nous n'observons aucune variation de la densité d'états dans la région du niveau de Fermi, ni apparition de nouvelles transitions. Les modifications concernent essentiellement l'intensité des structures, leur position en énergie ne variant que très faiblement ($\simeq$ 100 meV). Nous pouvons noter enfin que l'émission Ag 4d révèle deux maxima moins prononcés et une largeur totale à mi-hauteur égale à 2,4 eV.

La figure 109 illustre les résultats obtenus pour la surstructure Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Nous ne décrivons pas le spectre de la surface propre Si (111) 7 x 7 qui a été largement évoqué dans les chapitres précédents. Nous retrouvons pour la surface ordonnée réalisée avec l'or une courbe aussi structurée que celle enregistrée à plus basse énergie de photons (figure 104). Elle présente :

- deux épaulements situés à - 1,10 eV et - 2,80 eV.

- une émission Au 5d caractérisée par deux importantes structures, dont les énergies de liaison sont égales à - 4,70 eV et - 6,30 eV. Sur le flanc haute énergie de ces deux pics, apparaissent deux épaulements situés vers - 5,40 eV et - 6,90 eV.

Après introduction de 6 x 10^4 L d'oxygène, la surstructure Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ se comporte comme la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ obtenue avec l'argent. La densité d'états au niveau de Fermi reste inchangée. Aucune nouvelle structure n'apparaît. Les positions énergétiques des pics ne varient pas. Toutefois, l'intensité des structures diminue légèrement. Enfin, nos observations faites à $h\nu =$ 30 eV révèlent rigoureusement les mêmes tendances.

2. – INTERPRETATION

La discussion qui suit, permet de confirmer la similitude des propriétés des structures $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ des systèmes Ag-Si et Au-Si (réalisées à partir du même recouvrement), et d'envisager un modèle pour la surface ordonnée Au-Si, voisin de celui que nous avons retenu pour la surface ordonnée Ag-Si.

L'absence de traces d'oxygène en spectroscopie AUGER et celle de modifications en diffraction d'électrons lents, ainsi que les faibles altérations des spectres de photoémission angulaire, constatées après exposition à une forte dose d'oxygène, témoignent sans appel, de la sensibilité de la photoémission angulaire. Ces résultats montrent surtout très clairement, que les surfaces Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sont particulièrement peu réactives à l'oxygène. De plus, la similitude des résultats obtenus pour les deux systèmes démontre que la nature du métal ne constitue pas un paramètre important. Ces résultats prouvent enfin que ***la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ a pour effet de passiver fortement la surface de silicium vis-à-vis de l'oxygène.***

Ces résultats méritent d'être comparés aux observations faites sur la réactivité à l'oxygène de deux autres surfaces :

- *d'une part, les surfaces* (sans surstructure apparente en DEL et sans effet angulaire en photoémission) ***des systèmes Ag-Si et Au-Si réalisés à température ambiante.*** On constate une rapide et importante oxydation du silicium avec formation en surface d'une couche de silice SiO_2. Historiquement, cette réactivité prononcée est mise en évidence, semble-t-il pour la première fois, au sein du groupe d'HIRAKI [265] avec de forts dépôts d'or. Ces expériences ont été reprises avec des recouvrements plus faibles ($\Theta =$ 4 mc d'or) par spectroscopies AUGER

et de pertes électroniques par CROS et al [326,327]. De leurs mesures, ils concluent à la formation de silice, composée de tétraèdre Si O_4 reliés les uns aux autres, à partir d'atomes de silicium qui se trouvaient dans un état métallique après avoir diffusé dans la couche d'or. Cette action catalytique des atomes d'or est confirmée par des expériences par microanalyse nucléaire avec l'isotope ^{18}O et rétrodiffusion d'ions [332] De surcroît, une étude par photoémission des niveaux de coeur [286,287] précise notamment que cette oxydation exaltée est équivalente dans le cas de l'or et de l'argent et qu'elle existe aussi dans le cas du cuivre. Des mesures récentes en pertes d'énergie d'électrons lents confirment les résultats pour l'argent [288].

- ***d'autre part, la surface propre Si (111) 7 x 7.*** Il semble acquis que l'exposition de cette surface et de ses liaisons pendantes, à une pression d'oxygène, conduit à la seule formation d'une couche d'oxygène chimisorbée sur le substrat [200-202]. L'existence de puissantes liaisons covalentes Si-Si ne permet pas une oxydation complète sous forme de Si O_2. Nous constatons par ailleurs en photoémission angulaire (figure 74) que l'adsorption d'oxygène s'accompagne de profondes modifications des spectres de photoémission. Pour des doses aussi faibles que 10 Langmuirs, elles se traduisent par une disparition quasi complète des états de surface et par l'apparition d'une structure vers - 7 eV. Ce pic reflète très probablement l'existence d'atomes d'oxygène adsorbés en surface. Il est vraisemblable de penser que le principal effet de l'oxygène sur les surfaces reconstruites $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, c'est-à-dire l'élargissement de la bande d, est lié à la croissance de ce pic vers - 7 eV. Mais son intensité très faible apparaît sans commune mesure avec celle observée sur la structure Si (111) 7 x 7. Cela suggère donc que quelques atomes d'oxygène seulement sont fixés en surface et que la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ n'est pas totalement insensible à l'oxygène comme semblerait l'indiquer la spectroscopie AUGER.

En résumé, toutes ces données expérimentales montrent que l'interaction de l'oxygène avec les atomes du silicium dépend fortement de leur environnement local électronique et chimique. Si cette interaction est très importante dans le cas des surfaces des systèmes Ag-Si et Au-Si, qui ne présentent pas d'ordre à longue distance marqué, elle l'est beaucoup moins dans le cas de la surstructure Si (111) 7 x 7, et finalement extrêmement faible pour les surstructures Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Cela tend à confirmer, pour empêcher la formation de liaisons Si-O dans le cas de la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, la présence d'interactions très fortes métal-Si impliquant les électrons de liaisons pendantes de la surface propre du silicium.

Il convient de mentionner que c'est une des conclusions à laquelle nous sommes arrivés dans nos analyses angulaires des surfaces ordonnées Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Rappelons que nous avons mis notamment en évidence, la disparition des états de liaisons pendantes et l'existence de nouveaux états électroniques présentant une forte dispersion. Nous avons conclu que les électrons des liaisons pendantes participaient à la formation de ces nouveaux états.

D'une façon générale, la similitude de comportement de ces deux surfaces ordonnées Ag-Si et Au-Si de surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, c'est-à-dire, principalement :

- l'existence de nouveaux états dispersifs
- l'insensibilité à l'oxygène

laisse supposer que leurs structures cristallines pourraient être voisines. Si l'argent a suscité de

Figure 110 : Résultats essentiels sur les dépôts d'argent et d'or sur la surface Si (111) 7 x 7

	TEMPERATURE AMBIANTE	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ($\Theta = 1$ mc)
ARGENT	$2/3 \leqslant \Theta \leqslant 13$ mc INTERDIFFUSION CROISSANCE COUCHE PAR COUCHE	NOUVEAUX ETATS ELECTRONIQUES DISPERSIFS PASSIVATION A L'OXYGENE
OR	$0,2 \leqslant \Theta \leqslant 1,0$ mc INTERDIFFUSION FORTES INTERACTIONS Au -Si ALLIAGE $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$ $\Theta \geqslant 1$ mc COUCHE AMORPHE ALLIÉE	FORTES INTERACTIONS METAL-Si MODELE ATOMES Ag DANS LA SURFACE Si MEME MODELE POUR Au-Si

nombreuses études de modèles d'arrangement atomique, il n'en est pas de même pour l'or, où, à notre connaissance, aucune investigation de ce genre n'a été publiée. Donc, nous aurions tendance à suggérer, pour la surface Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, le modèle que nous avons retenu pour rendre compte de nos résultats expérimentaux obtenus dans le cas de la surface Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Ce modèle suppose un arrangement en profondeur des atomes de métal qui se trouvent légèrement enfoncés dans le premier plan du silicium. Mais il est bien évident, que seules des expériences de retrodiffusion d'ions ou d'EXAFS de surface, qui analysent directement la structure cristallographique superficielle, pourront fournir des éléments de réponse plus définitifs.

Nous avons mis en évidence une propriété étonnante de la surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, obtenue par recuit d'une monocouche d'argent ou d'or à savoir : la passivation de la surface vis-à-vis de l'oxygène. Compte tenu de la ressemblance des propriétés de ces deux surfaces, nous suggérons, pour la surstructure Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ le même modèle que celui que nous avons retenu pour la surstructure Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$: les atomes de métal seraient donc dans le plan des atomes de silicium de surface.

VI. – CONCLUSION

Nous avons présenté une étude de la corrélation entre propriétés cristallochimiques et électroniques des interfaces Ag-Si et Au-Si. Grâce à la photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron, nous avons mis en évidence des résultats nouveaux concernant l'influence de faibles dépôts dans les premiers stades de la croissance de l'argent et de l'or sur la surface Si (111) 7 x 7 (figure 110). L'ensemble de ces résultats a fait l'objet de plusieurs publications et communications [333-337].

Ainsi, à température ambiante, une propriété commune de ces deux interfaces est l'existence d'un processus d'interdiffusion, alors que, jusqu'à maintenant, il semblait acquis que l'interface Ag-Si paraissait abrupte. Nous pouvons préciser toutefois que cette interdiffusion est beaucoup plus prononcée pour l'or, où de fortes interactions Au-Si contribuent à la formation d'un alliage de composition voisine de $Au_{0,8}$ $Si_{0,2}$. Par contre, la croissance de l'argent se fait globalement couche par couche avec une interdiffusion de quelques atomes de silicium seulement, à travers le film d'argent.

Contrairement à d'autres spectroscopies (AUGER et pertes d'énergie d'électrons lents), la photoémission angulaire montre des différences entre dépôts à froid et chauffés. Si les surfaces ainsi obtenues (surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) diffèrent de celles réalisées à température ambiante, elles présentent entre elles des propriétés voisines. La restructuration de la surface entraîne en effet l'existence de nouveaux états électroniques d'interface qui présentent une dispersion. Enfin, la surprenante insensibilité à une forte adsorption d'oxygène confirme le renforcement, après recuit, des interactions métal-Si et suggère l'implication des électrons des liaisons pendantes de la surface propre du silicium dans les liaisons métal-Si. Nos résultats avec l'argent s'accordent bien avec les derniers modèles proposés qui supposent les atomes d'argent situés très près ou entre les atomes de silicium. Nous avons donc tendance à proposer le même modèle pour la surface Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, compte tenu de la similitude des propriétés entre les deux surfaces.

CONCLUSION GENERALE

Il est dès lors possible de faire la synthèse des conclusions partielles établies tout au long de ce travail entrepris sur la surface Si (111) et de présenter les perspectives immédiates et à plus long terme que nous envisageons.

Lorsque nous avons commencé ce travail, un accord assez moyen est réalisé pour la surstructure 2 x 1 entre l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques dans le cadre du modèle atomique en sillons de HANEMAN. Pour la surstructure 7 x 7, en raison de sa complexité, peu d'études sont rapportées et une controverse existe entre un modèle de type défauts et un modèle de type ondulations. En ce qui concerne enfin les interfaces métal noble-silicium (111), la structure électronique reste peu explorée, les études par photoémission angulaire rares (argent) ou inexistantes (or), les arrangements atomiques proposés incertains.

Notre objectif a été, dans une première étape, la mise en évidence des états électroniques de surface, l'examen de leurs propriétés, et l'étude de leurs structures de bande pour les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7 de la surface propre. L'outil retenu a été la photoémission angulaire à l'aide du rayonnement synchrotron. Dans une deuxième étape, nous avons abordé les problèmes liés aux tous premiers stades de la croissance d'un métal (argent et or) sur la surface Si (111) 7 x 7. Tout au long de cette thèse, notre constante préoccupation a été d'obtenir une meilleure compréhension de la morphologie superficielle.

D'ores et déjà, nous pouvons indiquer que nos résultats ont permis d'atteindre l'objectif initialement fixé à savoir, une bonne connaissance de la structure électronique et atomique de la surface Si (111) propre et en interaction avec l'or et l'argent.

Pour ce faire, nous avons mis en place un ensemble expérimental ultravide approprié à l'étude des surfaces et des interfaces permettant de réaliser in situ, d'une part les opérations indispensables de préparation (clivage, nettoyage, évaporation) avec les moyens conventionnels de caractérisation cristallochimique (DEL, spectroscopie AUGER), d'autre part l'analyse de la structure électronique par photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron.

Dans la première partie de ce travail consacrée à la surface Si (111) propre, nous avons constaté que le principal état de surface correspond aux liaisons rompues ou pendantes des atomes de surface. Nous avons donc concentré principalement nos efforts sur l'étude de ses propriétés. Grâce aux caractéristiques exceptionnelles du rayonnement synchrotron, nous avons pu établir les conditions d'analyse optimales nécessaires à son observation. Ainsi, nous avons été à même d'utiliser la propriété remarquable de l'oscillation périodique de son intensité en fonction de l'énergie des photons incidents. Par ailleurs, nous avons mis en évidence pour la surstructure 7 x 7 un état de surface dû aux liaisons arrières des atomes de surface.

Un des points essentiels révélé par notre étude est l'importance de l'influence de la qualité de la surface sur les propriétés de l'état de surface des liaisons pendantes.

A cet égard, la surstructure 2 x 1 en apporte sans aucun doute la meilleure illustration. Nous avons démontré en effet que la plupart des résultats obtenus auparavant par d'autres équipes étaient fortement perturbés par les marches créées au moment du clivage, mais également par l'existence de plusieurs domaines. Notre analyse systématique et détaillée a permis de distinguer les très bons clivages : ils fournissent un diagramme de diffraction d'électrons lents monodomaine, caractérisé par des taches d'égale intensité et par une orientation du petit côté du domaine suivant la direction de clivage.

Une fois réunies toutes les conditions expérimentales, nous avons établi la structure de bande de surface suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de surface. La confrontation avec les travaux théoriques existants nous a contraint à remettre en cause le modèle en sillons. Nos résultats ont contribué à favoriser l'entreprise de nouvelles études théoriques. Elles ont conduit à l'élaboration d'un nouveau modèle de chaînes. Il rend compte étonnamment bien de nos résultats, à savoir la non dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ et une forte dispersion au point $\bar{J}$. L'origine du deuxième état au voisinage de ce point reste cependant à préciser.

Un résultat intéressant est l'observation, pour la première fois, d'une forte similitude des propriétés des états de surface correspondant aux liaisons pendantes entre les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7 : position énergétique à la normale, caractère sp_z de l'orbitale, oscillation de la section efficace de photoionisation, sensibilité à la polarisation. Ces résultats et la faible densité d'états observée au voisinage du niveau de Fermi pour la surface Si (111) 7 x 7 nous ont amené à écarter pour cette surface un modèle de type défauts et à favoriser un modèle de type ondulations. Les développements expérimentaux et théoriques l'ont depuis confirmé et des modèles plus élaborés sont actuellement proposés. Toutefois, l'arrangement atomique de cette surface reste toujours un sujet ouvert.

L'ensemble de nos résultats a donc sensiblement contribué à faire progresser la connaissance des propriétés de la surface Si (111).

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons examiné les modifications des propriétés électroniques de la surface Si (111) 7 x 7 au cours de la croissance de l'argent et de l'or dans la gamme de quelques monocouches. Nous nous sommes également attachés à étudier la corrélation entre les propriétés cristallographiques et électroniques.

Un résultat important a été alors la mise en évidence à température ambiante d'une propriété commune de ces deux interfaces, à savoir l'existence d'un processus d'interdifusion des atomes de silicium à travers le film métallique. En effet, il semblait acquis que l'interface Ag-Si était abrupte. Cependant, le mécanisme d'interdiffusion qui se produit dans le cas de l'or est beaucoup plus important : il conduit, dès 0,2 monocouche, à la formation d'un alliage riche en or de composition voisine de $Au_{0,8}\ Si_{0,2}$. Par contre, la croissance de l'argent se fait globalement couche par couche avec une interdiffusion de quelques atomes de silicium seulement à travers le dépôt d'argent.

Contrairement à d'autres spectroscopies, la photoémission angulaire indique des différences notables entre dépôts à froid et chauffés. De plus, les surfaces de surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ réalisée à partir d'un recuit d'une monocouche d'argent ou d'or présentent entre elles des propriétés semblables. La structuration de la surface entraîne en effet l'existence de nouveaux états électroniques dispersifs liés à l'existence de fortes interactions métal-silicium. Les électrons des liaisons pendantes semblent participer à la formation de ces états comme le suggère l'étonnante passivation de la surface vis-à-vis d'une forte adsorption d'oxygène.

Nos résultats sur la surface Ag-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ se comprennent bien dans le cadre des récents arrangements atomiques qui supposent les atomes d'argent situés approximativement dans le plan des atomes de silicium de la surface. Nous avons alors proposé ce type d'arrangements pour la surface Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ à la lumière des similitudes observées entre les deux surfaces.

Ainsi, la photoémission angulaire se révèle une technique particulièrement précieuse pour étudier les tous premiers moments de la croissance d'un métal sur une surface et une sonde beaucoup plus sensible que les spectroscopies habituelles.

L'ensemble de nos résultats souligne l'intérêt et le vaste champ d'investigation de la photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron pour l'étude des propriétés physiques des surfaces et des interfaces. Il nous paraît donc intéressant de poursuivre avec cet outil des études semblables à celles que nous avons entreprises. Elles devraient permettre d'apporter des éléments de réponse à différentes questions que nous nous sommes posés au cours de cette thèse et de faire progresser la connaissance d'autres matériaux.

Ainsi, la surface clivée (111) du germanium mérite une attention toute particulière. Comme le silicium, on observe la surstructure 2 x 1 pour laquelle la description longtemps admise a été l'arrangement en sillons de HANEMAN. Une telle étude devrait conduire à une meilleure compréhension des phénomènes physiques liés à la reconstruction 2 x 1. Elle permettrait également d'examiner l'influence de la nature de l'élément chimique. Par ailleurs, des effets à basse température devraient apporter des informations sur les transitions indirectes assistées par les phonons, car la température de Debye du germanium est environ deux fois plus faible que celle du silicium. Enfin, le germanium présente, après recuit, une surstructure différente et offre donc, comme le silicium, la possibilité d'étudier l'influence d'un changement de surstructure sur les états de surface.

Etant donné les résultats encourageants obtenus sur le silicium, il devrait être possible de préciser la structure électronique de la surface clivée GaAs (110). En effet, les quelques expériences de photoémission n'ont pas encore permis de distinguer clairement les effets spécifiques de la surface de ceux de volume. Il semble toutefois établi que les défauts existant en surface influencent beaucoup la reconstruction superficielle, et donc la structure électronique : l'existence d'états de surface intrinsèques occupés dans la bande interdite dépend en effet de la qualité du clivage.

Dans le domaine des interfaces métal noble-Si (111), l'étude du système cuivre-silicium vient tout naturellement en prolongement de nos travaux entrepris avec l'argent et l'or. Elle devrait mieux préciser le comportement du silicium dans des environnements de différents métaux nobles en liaison avec les structures des interfaces obtenues. La corrélation entre caractéristiques électroniques et structurales devrait marquer des progrès sensibles avec le support de calculs théoriques qui, actuellement, restent encore très limités. Nous pouvons enfin envisager de nous intéresser à d'autres métaux comme les métaux de transition qui forment des siliciures, voire même d'aborder d'autres substrats semiconducteurs.

A plus long terme, avec la conception et la réalisation de monochromateurs à incidence très rasante et avec la construction de nouvelles machines (équipées d'onduleurs) spécialement conçues pour l'exploitation du rayonnement synchrotron, on peut espérer travailler à plus haute énergie de photons en conservant à la fois une bonne résolution et un flux élevé. Ces progrès technologiques devraient étendre le champ d'application de la photoémission angulaire et permettre le développement considérable d'autres moyens d'analyse des surfaces et des interfaces comme la spectroscopie des niveaux de coeur. En effet, la mesure des déplacements des niveaux de coeur des atomes de surface et celle des déplacements chimiques consécutifs à une adsorption seraient en mesure de fournir des informations sur les variations des environnements chimiques des atomes de surface. De même, les études d'EXAFS de surface devraient réaliser des progrès importants. Ainsi, les années à venir pourraient apporter des éléments décisifs dans la connaissance des phénomènes physiques des surfaces et des interfaces.

APPENDICE

QUELQUES PRINCIPES DES METHODES DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA SURFACE Si (111)

I. — Approximation des liaisons fortes

1 - Formalisme

2 - Existence d'états localisés en surface

3 - La surface Si (111) propre

a - Modèle semi-empirique

b - Calcul de l'énergie totale

4 - La surface Si (111) en interaction avec des métaux nobles

II. — Méthode des pseudopotentiels

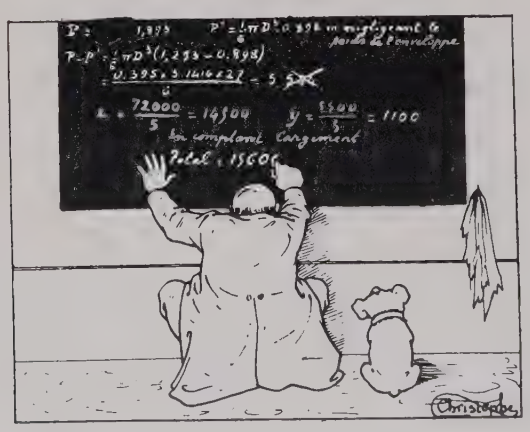
1 - Formalisme

2 - La surface Si (111)

a - Méthode de APPELBAUM et HAMANN

b - Méthode de SCHLÜTER et al

c - Calcul de l'énergie totale



Pour alléger la thèse proprement dite, nous regroupons ici quelques principes des deux méthodes de calcul employées dans les calculs de structure électronique et leurs applications au cas de la surface Si (111). Nous insistons,d'une part sur l'utilisation de l'approximation des liaisons fortes faite dans le passé pour la mise en évidence d'états localisés en surface, d'autre part sur son application récente pour l'étude des sites d'adsorption des atomes de métaux nobles sur la surface Si (111).

I. – APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES

Ce paragraphe s'inspire des nombreux ouvrages et articles [151,167-169] traitant de la méthode des liaisons fortes. Toutefois, nous avons puisé l'essentiel de notre information dans les leçons de l'école d'été d'Aussois [170,171].

1. – LE FORMALISME

Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à un électron :

$$H|\Psi_n\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + V(\vec{r})\right] |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \qquad (1)$$

en traitant le cristal comme un ensemble d'atomes neutres en interaction faible.

Les électrons sont soumis à un potentiel effectif $V(\vec{r})$ qui est la somme du potentiel d'interaction électron-électron et de l'énergie potentielle dans le champ des ions. Ce potentiel dépend des positions des atomes qui peuvent être modifiées par des vibrations du réseau ou par des processus de relaxation atomique. Il s'exprime comme une superposition des potentiels atomiques :

$$V(\vec{r}) = \sum_k v(\vec{r} - \vec{R}_k) \qquad (2)$$

La fonction propre de l'équation de Schrödinger pour le niveau d'énergie n s'écrit comme une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques formant une base orthonormée :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i,l} a_{il}^n |\Psi_l(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle \qquad (3)$$

où $\Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i)$ est l'état de valence l de l'atome i (l = s et p pour un semiconducteur) .

Une méthode variationnelle classique permet d'obtenir les coefficients a_{il}^n. Puis, pour déterminer E_n, il faut résoudre :

$$\det \left| H_{il,jm} - E \; S_{il,jm} \right| = 0 \tag{4}$$

$$\text{avec} \begin{cases} H_{il,jm} = \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i) \left| H \right| \Psi_m (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle & (5) \\ S_{il,jm} = \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i) \left| \Psi_m (\vec{r} - \vec{R}_j) \right\rangle & (6) \end{cases}$$

On suppose que les fonctions d'onde sont très localisées autour des noyaux et on néglige les intégrales de recouvrement $S_{il,jm}$ pour $i \neq j$:

$$S_{il,jm} = \delta_{ij} \; \delta_{lm} \tag{7}$$

Les éléments de matrice de l'Hamiltonien $H_{il,jm}$ s'expriment par :

$$H_{il,jm} = \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + \sum_k v \; (\vec{r} - \vec{R}_k) \right| \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \tag{8}$$

$$\begin{aligned} &= \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + v \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \right| \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \\ &+ \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_i) \left| \sum_{k \neq j} v \; (\vec{r} - \vec{R}_k) \right| \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \end{aligned} \tag{9}$$

$\Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j)$ est la solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2_m} \nabla + v \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \right] \left| \; \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \right\rangle = E_{jm}^{o} \left| \; \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \right\rangle \tag{10}$$

et le premier terme de l'expression (9) devient $E_{jm} \; \delta_{lm}$. Pour le deuxième terme de l'expression (9), on distingue deux types d'éléments de matrice. D'une part, on considère les éléments de matrice qui correspondent à des interactions entre orbitales atomiques centrées sur un même site :

$$\alpha_{lm}^{j} = \langle \Psi_l \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \left| \sum_{k \neq j} v (\vec{r} - \vec{R}_j) \right| \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \delta_{lm} \tag{11}$$

Ces intégrales de Coulomb sont les éléments diagonaux. D'autre part, on ne retient en général que les interactions entre deuxième et troisièmes voisins dans les intégrales de saut suivantes :

$$\beta_{il,jm} = \langle \Psi_l (\vec{r} - \vec{R}_j) \left| \sum_{k \neq j} (\vec{r} - \vec{R}_k) \right| \Psi_m \; (\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle \tag{12}$$

Il convient de faire quelques remarques. En effet, si on suppose que tous les atomes sont identiques, les énergies propres E_{jm}^{o} sont égales comme le sont aussi les intégrales α_{lm}^{j} . Les intégrales $\beta_{il,jm}$, dans ce cas, ne dépendent que des sites i et j. En revanche, ces intégrales dépendent de la distance $\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|$ au voisinage d'un défaut du réseau ou d'une surface. Dans le cas de la surface Si (111), réseau cubique à faces centrées, on ne retient que les intégrales de saut qui correspondent à des interactions entre plus proches voisins.

Dans le cas d'un semiconducteur triplement périodique, avec N atomes et possédant 1 état s et 3 états p, il faut diagonaliser une matrice gigantesque de dimensions 4N x 4N. En supposant le cristal infini et parfait, on se sert de ses propriétés de symétrie de translation et du théorème de Bloch pour écrire :

$$\begin{cases} \Phi_{\vec{k}l}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} \Psi_l(\vec{r} - \vec{R}_i) & (13) \\ \Phi_{\vec{k}l}(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}.\vec{a}} \Phi_{\vec{k}l}(\vec{r}) & (14) \end{cases}$$

où $\vec{a}$ est le paramètre du réseau et $\vec{k}$ le vecteur d'onde. On démontre que :

$$\langle \Phi_{\vec{k}l} | H | \Phi_{\vec{k}'m} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \langle \Phi_{\vec{k}l} | H | \Phi_{\vec{k}m} \rangle \qquad (15)$$

Cela exprime que pour des vecteurs d'onde différents, les éléments de matrice sont nuls. Pour obtenir les valeurs propres $E_{\vec{k}n}$, il s'agit maintenant de diagonaliser N matrices 4 x 4 , une pour chacun des vecteurs $\vec{k}$ possibles dans la première zone de Brillouin.

2. – EXISTENCE D'ETATS LOCALISES EN SURFACE

Pour le cas unidimensionnel d'une chaîne linéaire semi-infinie, il est possible de démontrer analytiquement et simplement l'existence d'états localisés en surface.

On suppose que la surface se trouve à l'emplacement de l'atome 0. On ne considère qu'une orbitale s par atome et des interactions qu'entre plus proches voisins. En prenant comme origine des énergies, l'élément diagonal correspond aux interactions en volume, les éléments de matrice s'écrivent :

$$\begin{cases} \langle \Phi_o | H | \Phi_o \rangle = U \\ \langle \Phi_l | H | \Phi_l \rangle = 0 \quad \text{pour} \quad l \neq 0 \\ \langle \Phi_l | H | \Phi_{l+1} \rangle = -\beta \quad \forall l \end{cases} \qquad (16)$$

où Φ_l est la fonction d'onde associée à l'orbitale s centrée sur l'atome l. Le terme U prend en compte l'existence d'une surface impliquant des interactions différentes.

La résolution de l'équation de Schrödinger suppose que les fonctions d'onde s'expriment par :

$$\Psi = \sum_{l=o}^{\infty} a_l \Phi_l \qquad (17)$$

et conduit, quel que soit l'atome l, aux équations :

$$\langle \Phi_l | H - E | \Psi \rangle = 0 \qquad (18)$$

suivant la position de l'atome, on est conduit au système d'équations :

$$\begin{cases} (E - U) a_o = -\beta a_1 \\ E a_1 = -\beta (a_o + a_2) \\ E a_l = -\beta (a_{l-1} + a_{l+1}) \end{cases} \qquad (19)$$

Pour tenir compte du fait qu'un état localisé est caractérisé par une fonction d'onde exponentiellement décroissante, on doit chercher des solutions sous la forme :

$$a_l = a_o \; K^l \quad \text{avec} \mid K \mid < 1 \tag{20}$$

Le système d'équations (19) se réduit à :

$$\begin{cases} E = U - \beta K \\ E = - \beta \, (K + 1/K) \end{cases} \tag{21}$$

dont les solutions possibles sont :

$$\begin{cases} K = - \beta / U \\ E_L \doteq U + \beta^2 / U \end{cases} \tag{22}$$

En considérant la condition :

$$\mid U \mid > \beta \tag{23}$$

on trouve alors que :

$$\mid E \mid > \; 2 \mid \beta \mid \tag{24}$$

Cette solution correspond à un état situé hors de l'intervalle $[-2\beta \; , 2\beta]$ du continuum des états de volume. L'énergie E de cet état est localisée au-dessus du continuum, si le potentiel U est répulsif ($U > 0$), et au-dessous si U est attractif ($U < 0$). Rappelons que, dans le cas particulier d'une chaîne infinie, on trouve la solution $E(k) = -2\beta \cos ka$ [188].

Dans le cas plus complexe d'une surface, on utilise alors les propriétés de symétrie de translation dans les plans parallèles à la surface et le théorème de Bloch, ce qui permet de revenir au cas unidimensionnel de la chaîne semi-infinie.

3. – LA SURFACE Si (111) PROPRE

C'est en effet, avec une approche de liaisons fortes, que se comprend le mieux, l'existence, dans la bande interdite, d'états de surface dus aux liaisons pendantes. Résumons le raisonnement plus largement développé dans la thèse.

Chaque atome de la surface idéale est caractérisé par une liaison rompue perpendiculaire à la surface pointant vers le vide et trois liaisons satisfaites pointant vers le deuxième plan atomique. Celles-ci conduisent à deux bandes liante et antiliante. Les liaisons non satisfaites, en revanche, redonnent des niveaux atomiques sp^3 situés au milieu de la bande interdite entre bandes liante et antiliante. Cette bande des liaisons rompues est à moitié pleine, car chaque orbitale pendante ne possède qu'un seul électron.

Ce paragraphe est consacré aux premières exploitations du formalisme de liaisons fortes faites d'une part par PANDEY et al pour la détermination des structures de bandes de surface, et d'autre part par CHADI pour des calculs d'énergie totale.

a - Modèle semi-empirique

Pour étudier la structure électronique de la surface Si (111), PANDEY et al [146,173,175,176] utilisent une base réduite constituée par 1 orbitale s et 3 orbitales p. Ils supposent que les orbitales atomiques sont orthonormées et que les éléments de matrice sont négligeables pour des interactions au-delà des plus proches voisins.

Le problème essentiel dans ces calculs est la connaissance des éléments de matrice de l'Hamiltonien :

$$H_{ij} = \langle \Phi_i \left| H \right| \Phi_j \rangle$$

c'est-à-dire, les paramètres d'interaction entre les différentes orbitales atomiques mises en jeu. Dans une approche semi-empirique, PANDEY et al ne considèrent que : l'élément diagonal égal à la différence entre énergies des niveaux atomiques s et p, les quatre éléments de matrice correspondant aux recouvrements sp entre plus proches voisins et les éléments de matrice pour les interactions pp. Cela leur paraît raisonnable du fait de la forte localisation dans la première couche atomique de la charge correspondant aux états de surface. La valeur des paramètres est déterminée par interpolation à partir de résultats obtenus dans des calculs de bandes en volume effectués par des méthodes plus élaborées.

Dans cette approche semi-empirique, il est possible d'étudier l'influence sur les états électroniques des déplacements atomiques. Pour tenir compte d'une contraction globale (- 0,33 Å), ils utilisent un artifice qui consiste à supposer que les éléments de matrice entre $\Psi_j (\vec{r})$ et $\Psi_k (\vec{r} - \vec{R}_m)$ dépendent de $\vec{R}_m$ par la relation exponentielle :

$$H_{jk} (\vec{R}_m) = H_{jk} (\vec{R}_m^o) \, e^{-\beta (|\vec{R}_m^o| - |\vec{R}_m|)} \qquad (32)$$

b - Calcul de l'énergie totale

Le formalisme des liaisons fortes a été utilisé par CHADI [55] pour calculer l'énergie totale et déduire des informations sur la morphologie superficielle.

L'énergie totale E_{tot} d'un système électron-ion s'exprime par :

$$E_{tot} = E_{ee} + E_{ei} + E_{ii} \qquad (33)$$

où E_{ee}, E_{ei} et E_{ii} sont respectivement les énergies d'interaction électron-électron, électron-ion et ion-ion. CHADI introduit l'énergie E_{bs} ("band-structure energy") :

$$E_{bs} = \sum_{k,n} E_n (\vec{k}) \qquad (34)$$

qui est la somme sur tous les états n occupés de vecteur d'onde $\vec{k}$ des énergies monoélectroniques. En utilisant le fait que $E_{bs} = E_{ei} + 2E_{ee}$, l'expression (33) prend la forme :

$$E_{tot} = E_{bs} + U \qquad (35)$$

avec $$U = E_{ii} - E_{ee} \qquad (36)$$

L'expression (35) signifie que, pour un système de deux ions suffisamment éloignés, l'ensemble ion-électron écranté est quasiment neutre et U est égal à zéro.

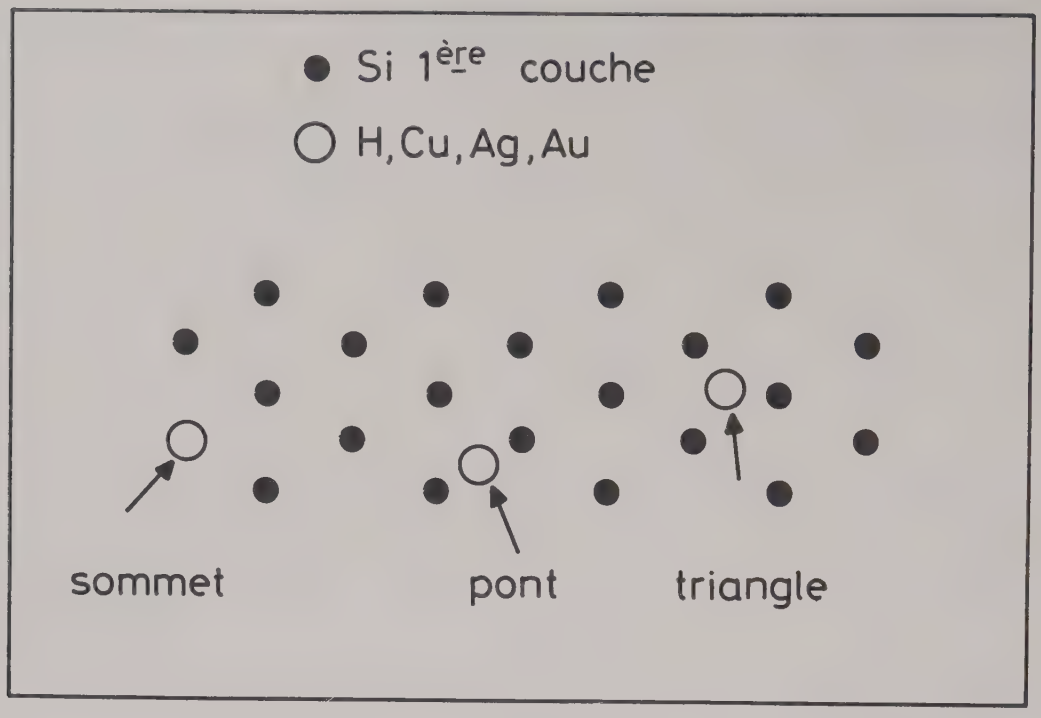


Figure A1 : Différents sites d'adsorption sur la surface Si (111) 1 x 1

	H	Cu	Ag	Au
$\epsilon_{sommet} - \epsilon_h$ (eV)	± 6,05	± 2,91	± 2,56	± 2,53
$\epsilon_{pont} - \epsilon_h$ (eV)	± 4,09	± 4,28	± 2,82	± 2,69
$\epsilon_{triangle} - \epsilon_h$ (eV)	± 1,87	± 3,01	± 2,98	± 2,96
DEL	7 x 7	5 x 5	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$R30°	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$R30°
$\Theta_{completion}$ (mc)	< 1/2	1	1	1
rayon (Å)	0,53	1,28	1,44	1,46

Figure A2 : Valeurs des énergies d'adsorption pour les atomes d'hydrogène, de cuivre, d'argent et d'or en différents sites d'adsorption sur la surface Si (111) 1 x 1 d'après SALVAN et al [311]. ϵ_h est l'énergie de l'orbitale pendante Si. Les signes + et – se rapportent respectivement aux cas liant et antiliant.

Pour calculer E_{bs}, CHADI utilise un formalisme de type Slater-Koster [189] et des paramètres calculés selon la méthode exposée au paragraphe précédent. Par ailleurs, E_{tot} doit satisfaire les relations :

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta V} = 0 \quad \text{et} \quad V \frac{\delta^2 E_{tot}}{\delta V^2} = B \tag{37}$$

où V désigne le volume et B un module constant. On peut alors déduire la variation de l'énergie totale en fonction des déplacements atomiques.

4. – LA SURFACE Si (111) EN INTERACTION AVEC DES METAUX NOBLES

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les monocouches ordonnées de métaux nobles sur la surface Si (111) a encouragé très récemment une équipe de théoriciens [311] à étudier, avec un formalisme de liaisons fortes, différents sites d'adsorption des atomes Ag, Au et Cu sur la surface Si (111).

Dans ce calcul, l'hypothèse simplificatrice consiste tout d'abord à supposer la surface Si (111) idéale 1 x 1. Dans une première étape, l'idée est de calculer l'énergie du système formé par l'orbitale hybridée correspondant à la liaison pendante de l'atome Si de surface et l'orbitale 5s de l'argent.

L'orbitale pendante Si dirigée suivant l'axe oz normal à la surface est caractérisée par la fonction d'onde $|\Psi_h>$ et l'énergie ϵ_h qui s'écrivent :

$$|\Psi_h> = \frac{1}{2} |3s> + \frac{\sqrt{3}}{2} |3p_z>$$

$$\epsilon_h = \frac{1}{4} E_s + \frac{3}{4} E_p \tag{38}$$

où E_s et E_p désignent les énergies des niveaux atomiques 3s et 3p du silicium.

L'atome d'argent est traité comme un atome hydrogénoïde, et, par souci de simplification, l'énergie ϵ_{Ag} est égale à ϵ_h.

Comme il n'existe aucun calcul de structure de bande, SALVAN et al utilisent les paramètres d'interaction fournis par les tables de HARRISON [169], c'est-à-dire :

$$V_{ss\sigma} = -1{,}57 \text{ eV}$$

$$V_{sp\sigma} = 2{,}06 \text{ eV} \tag{39}$$

La distance Ag-Si, d, est calculée dans le modèle de sphères dures. Les rayons r_{Si} et r_{Ag} sont égaux respectivement à 1,17 Å et 1,44 Å.

L'énergie du système est alors calculée dans une description moléculaire pour 3 sites d'adsorption, à savoir : l'atome d'argent se fixe, soit directement au-dessus de l'atome de silicium, soit entre deux ou trois atomes de silicium (figure A1). Le calcul conduit alors aux trois expressions suivantes :

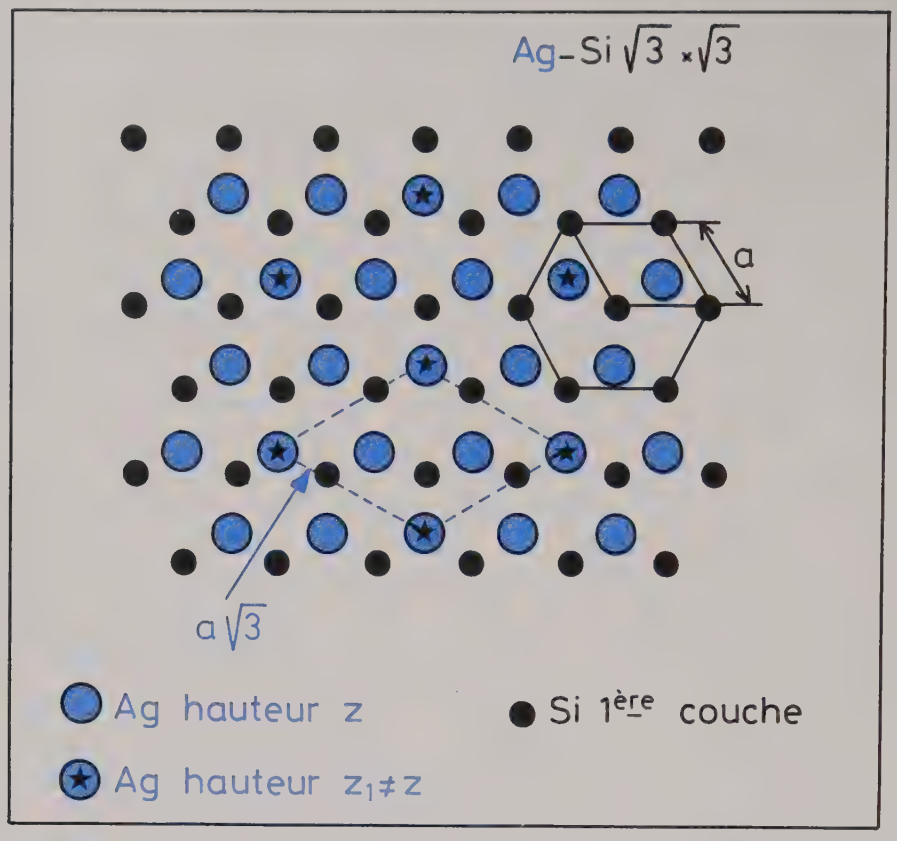


Figure A3 : Modèle pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$R30° proposé par LELAY et al(312). Les atomes Ag représentés par des cercles étoilés sont à des hauteurs différentes de celles des atomes Ag représentés par des cercles.

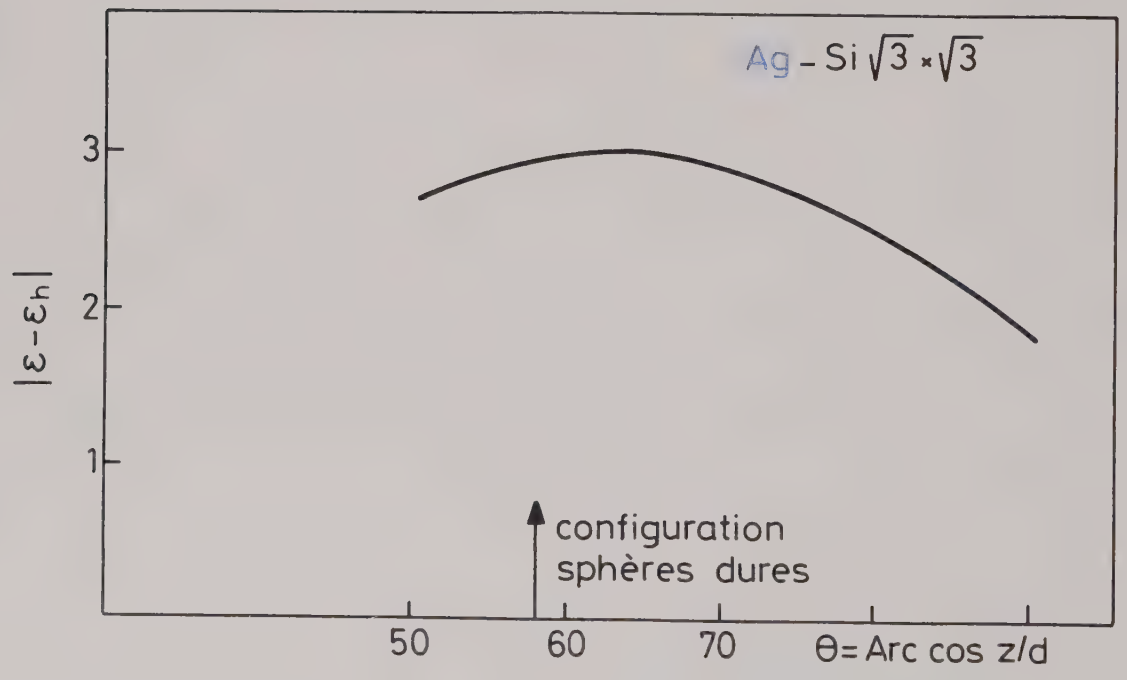


Figure A4 : Variation de l'énergie d'adsorption $|\epsilon_h - \epsilon|$ en fonction de l'angle θ, d'après SALVAN et al(311). z est la hauteur des atomes Ag au-dessus de la surface. d est la distance interatomique Ag-Si. Le calcul suppose une dépendance d^{-2} pour les paramètres de couplage.

$$\epsilon_{sommet} = \epsilon_h \pm \left\{ \frac{1}{2} \left| V_{ss\sigma} \right| + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| V_{sp\sigma} \right| \right\}$$

$$\epsilon_{pont} = \epsilon_h \pm \sqrt{2} \left\{ \frac{1}{2} \left| V_{ss\sigma} \right| + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| V_{sp\sigma} \right| \cos\theta \right\} \qquad (40)$$

$$\epsilon_{triangle} = \epsilon_h \pm \sqrt{3} \left\{ \frac{1}{2} \left| V_{ss\sigma} \right| + \frac{\sqrt{3}}{2} \left| V_{sp\sigma} \right| \cos\theta \right\}$$

où les signes + et − se rapportent respectivement aux énergies des niveaux antiliant et liant. $\cos\theta = z/d$ où z est la position de l'atome d'argent au-dessus de la surface. L'application numérique donne les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \epsilon_{sommet} &= \epsilon_h \pm 2{,}56\ \text{eV} \\ \epsilon_{pont} &= \epsilon_h \pm 2{,}82\ \text{eV} \\ \epsilon_{triangle} &= \epsilon_h \pm 2{,}98\ \text{eV} \end{aligned} \qquad (41)$$

Les auteurs concluent donc que ***les atomes d'argent sont placés dans les sites triangulaires creux de la première couche d'atomes de silicium.*** Malgré les hypothèses simplificatrices utilisées, leur résultat est en bon accord avec l'interprétation de résultats expérimentaux récents, notamment en EXAFS de surface [295].

Dans une deuxième étape, SALVAN et al montrent que l'or se comporte comme l'argent. Par contre, les atomes de cuivre s'adsorbent en sites pontés. Enfin, l'hydrogène se fixe au-dessus de l'atome de silicium (figure A2). Le résultat essentiel à retenir est donc que : ***plus l'extension de l'orbitale s est grande, plus la connectivité de l'atome hydrogénoïde avec l'atome du substrat est importante.***

Enfin, des atomes d'argent davantage enfoncés peuvent rendre compte à la fois d'une complétion à $\Theta = 1$ mc et d'une surstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30°$ [312] (figure A3). Il en résulte vraisemblablement une déformation de la première couche de la surface Si (111). Le calcul [311] montre alors que l'énergie d'adsorption est sensiblement abaissée (figure A4).

L'approximation des liaisons fortes est basée sur la prise en compte des orbitales à l'échelle locale, celle de la liaison chimique. Sa simplicité de mise en oeuvre se révèle très précieuse dans les problèmes liés aux surfaces comme la relaxation, la reconstruction et la chimisorption.

II. – METHODE DES PSEUDOPOTENTIELS

Concernant cette méthode, on peut consulter certains ouvrages [151,159] et des articles, notamment ceux de APPELBAUM et HAMANN [152-155, 172].

1. – FORMALISME

Il faut toujours résoudre l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à un électron

$$\left[-\frac{h^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \left| \Psi_n \right\rangle = E_n \left| \Psi_n \right\rangle \qquad (42)$$

mais pour un système constitué par un réseau d'ions associés à un ensemble d'électrons. La méthode assez sophistiquée est basée sur une théorie de pseudopotentiels et un formalisme

de densité locale, car il est impossible de résoudre l'équation individuellement pour chaque électron.

L'équation de Schrödinger, dans ces conditions, devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{ps}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] |\Psi_n\rangle = E_n \; | \Psi_n \rangle \quad (43)$$

où le potentiel $V(\vec{r})$ vu par un électron de valence est en fait la somme de deux termes : d'une part le pseudopotentiel $V_{ps}(r)$ qui décrit les interactions non électrostatiques électron-ion et d'autre part un potentiel autocohérent dû aux électrons de valence. Entrons un peu dans les détails :

- $V_{ps}(\vec{r})$ est un potentiel de cœur ionique qui prend en compte les interactions coulombiennes des électrons de valence avec le noyau et avec les électrons de cœur ainsi que des interactions d'échange avec ceux-ci.

- $V_H(\vec{r})$ est le potentiel électrostatique ou de Hartree créé par la densité d'électrons ρ_e sur un électron situé en $\vec{r}$. Il satisfait à l'équation de Poisson : $\nabla^2 V_r(\vec{r}) = -4\pi\rho_e(\vec{r})$.

- $V_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange et corrélation pour les électrons de valence, qui ne dépend, dans un formalisme de densité locale, que de la valeur de ρ_e au point $\vec{r}$. Pour l'exprimer, on a en général recours à une approximation de type Slater [189] : $V_{xc}(\vec{r}) = F\left[\rho_e(\vec{r})\right]^{1/3}$.

La solution de l'équation (39) n'est pas triviale et dépend de la densité d'électrons ρ_e qui s'écrit :

$$\rho_e(\vec{r}) \simeq |\Psi_n(\vec{r})|^2 \quad (44)$$

Le calcul est conduit de façon autocohérente par une méthode itérative. Le point de départ est la résolution de l'équation de Schrödinger en ayant choisi comme potentiel, une somme de pseudopotentiels empiriques. A partir de la densité d'électrons obtenue, on calcule de nouveaux potentiels, qui sont réinjectés dans l'équation de départ. Le calcul s'arrête quand le potentiel ne varie plus.

2. – LA SURFACE Si (111)

Nous nous limitons ici à la brève description des deux premières techniques de calcul utilisées pour la surface Si (111).

a - Méthode de APPELBAUM et HAMANN

Ces auteurs sont les premiers à utiliser une méthode autocohérente pour calculer la structure de bande de surface Si (111) [152-155, 172]. Ils résolvent le problème de l'existence d'une surface en séparant (par des plans parallèles à la surface) le solide semi-infini en trois régions : une région de volume (I), une région de surface (II) et le vide (III). Dans les régions I et III, les solutions de l'équation de Schrödinger sont connues.

Dans la région II , en supposant que la surface est parfaite, on utilise la périodicité bidimensionnelle pour définir un réseau réciproque de surface. On développe alors les potentiels $V(\vec{r})$ en série de Fourier sur la base des vecteurs $\vec{g}_{//}$ du réseau réciproque à deux dimensions :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}_{//}} e^{i\vec{g}_{//}\vec{r}} V_{\vec{g}_{//}}(z) \qquad (45)$$

où la direction z est normale à la surface. On peut écrire aussi les fonctions d'onde $\Psi_{\vec{k}_{//}}(\vec{r})$ sous forme d'ondes de Bloch,

$$\Psi_{\vec{k}_{//}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} \sum_{\vec{g}_{//}} e^{i\vec{g}_{//}\vec{r}} u_{\vec{g}_{//}}(z) \qquad (46)$$

Si on injecte les expressions (41) et (42) dans l'équation de Schrödinger, on obtient un système d'équations différentielles couplées pour les $u_{\vec{g}}(z)$:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{2} (\vec{k}_{//} + \vec{g}_{//})^2 - E \right] u_{\vec{g}_{//}}(z) + \sum_{\vec{g}''_{//}} V_{\vec{g}_{//} - \vec{g}''_{//}}(z)\, u_{\vec{g}''_{//}}(z) = 0 \qquad (47)$$

Ce système est résolu numériquement en tenant compte des solutions connues dans les régions I et III .

b - Méthode de SCHLÜTER et al

L'approche est quelque peu différente : SCHLÜTER et al [177-180] considèrent une succession périodique de pavés ("slabs") où chaque pavé comprend une douzaine de couches atomiques. Les pavés sont séparés par un intervalle fini de vide qui simule deux surfaces sans interactions. Cet artifice a le séduisant avantage de pouvoir traiter le problème comme un cristal triplement périodique avec les méthodes autocohérentes classiques appliquées au volume. La seule différence est la longueur assez importante de la cellule élémentaire dans la direction z perpendiculaire à la surface.

Les fonctions propres $\Psi_n(\vec{r})$ sont écrites sous la forme de fonctions de Bloch :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (48)$$

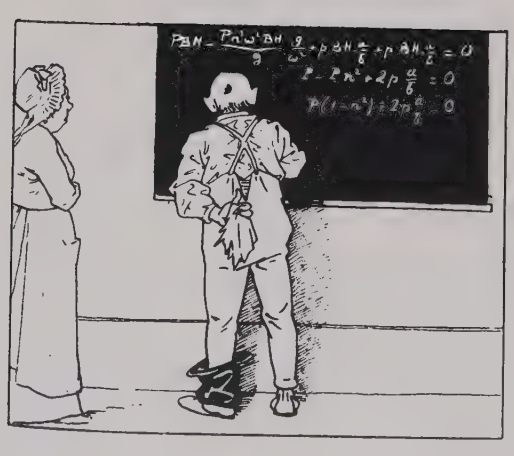
où $u_k(\vec{r})$ est périodique dans les trois directions. Le calcul est conduit de façon autocohérente comme il a été précisé dans le paragraphe 1.

c - Calcul de l'énergie totale

Dans le cadre de la méthode précédente, les travaux théoriques récents s'intéressent au calcul de l'énergie totale avec un formalisme de densité locale [219]. Afin d'étudier la configuration d'équilibre des atomes de surface, les théoriciens recourent au théorème d'Hellman-Feynman. La méthode consiste à modifier la position des atomes jusqu'à ce que la force de Hellman-Feynman qui s'exerce sur chaque atome tende vers zéro correspondant à un minimum de l'énergie totale. Cette force s'exprime comme la dérivée de l'énergie par rapport à un paramètre λ qui définit la position des noyaux. Elle représente en première approximation les forces de Coulomb qui proviennent des interactions des électrons avec le noyau.

La méthode des pseudopotentiels est sans doute plus précise mais elle fait appel à des moyens de calcul très lourds.

BIBLIOGRAPHIE



(1) I.E. TAMM
Physik. Z. Sowjetunion **1** (1932) 733

(2) I.E. TAMM
Z. Physik **76** (1932) 849

(3) W. SCHOKLEY
Phys. Rev. **56** (1939) 317

(4) A. MANY, Y. GOLDSTEIN et N.B. GROVER
"Semiconductor Surfaces"
North Holland Publishing Company
Amsterdam 1965
John Wiley and Sons.

(5) I.E. TAMM et S. SCHUBIN
Z. Phys. **68** (1931) 97

(6) I. ADAWI
Phys. Rev. **A134** (1964) 788

(7) J.G. ENDRIZ
Phys. Rev. **B7** (1973) 3464

(8) H.Y. FAN
Phys. Rev. **68** (1945) 43

(9) H. MAYER et H. THOMAS
Z. Phys. **147** (1957) 419

(10) H. PUFF
Phys. Statu. Solidi **1** (1961) 636

(11) W.E. SPICER
Phys. Rev. **112** (1958) 114

(12) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER
Phys. Rev. **A136** (1964) 1030

(13) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER
Phys. Rev. **A136** (1964) 1044

(14) W.E. SPICER
"Photoelectric Emission" dans "Optical Properties of Solids", p. 755, Ed. F. Abeles, North Holland Publishing Company (1972)

(15) G.D. MAHAN
Phys. Rev. **B2** (1970) 4334

(16) D.C. LANGRETH
Phys. Rev. **B3** (1971) 3120

(17) W.L. SCHAICH et N.W. ASHCROFT
Solid State Commun. **8** (1970) 1959

(18) W.L. SCHAICH et N.W. ASHCROFT
Phys. Rev. **B3** (1971) 2452

(19) C. CAROLI, D. LEDERER-ROZENBLATT, B. ROULET et D. SAINT-JAMES
Phys. Rev. **B8** (1973) 4552

(20) D.J. SPANJAARD, D.W. JEPSEN et P.M. MARCUS
Phys. Rev. **B15** (1976) 1728

(21) A. LIEBSCH
Phys. Rev. **B13** (1976) 544

(22) J.B. PENDRY
Surf. Sci. **57** (1976) 679

(23) P.J. FEIBELMAN et D.E. EASTMAN
Phys. Rev. **B10** (1974) 4932

(24) D.E. EASTMAN
Techniques of Metal Research VI (1972) 413
Interscience, ed. E. Passaglia "Photoemission Spectroscopy of metals"

(25) W.D. GROBMAN, D.E. EASTMAN et J.L. FREEOUF
Phys. Rev. **B12** (1975) 4405

(26) D.E. EASTMAN et W.D. GROBMAN
Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1378

(27) L.F. WAGNER et W.E. SPICER
Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1381

(28) B. FEUERBACHER et R.F. WILLIS
J. of Physics **C9** (1976) 169

(29) L. LEY, M. CARDONA et R.A. POLLAK, "Photoemission in Semiconductors" p. 11-172 dans "Photoemission in Solids" Tome II, Ed. L. Loy et D.M. Cardona, Topies in Applied Physics, Vol. 27, Springer Verlag.

(30) G.M. GUICHAR,
thèse de doctorat es-sciences, 1978, Université Pierre et Marie Curie, Paris

(31) P. THIRY,
thèse de doctorat es-sciences, 1981, Université Pierre et Marie Curie, Paris

(32) J.R. CHELIKOWSKI et M.L. COHEN
Phys. Rev. **B14** (1976) 556

(33) C. KITTEL
"Introduction à la physique de l'état solide", 3ème édition 1972. Ed. Dunod

(34) M. TINKHAM
"Group theory and Quantum Mechanics" dans International Series in Pure and Applied Physics Ed. Mc Graw Hill Book Company, 1964

(35) G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER and H. SATZ
"Properties of the thirty-two groups" 1963, Ed M.I.T. Press, Cambridge, Massachussetts, 2ème édition 1966

(36) G.W. GOBELI, F.G. ALLEN et E.D. KANE
Phys. Rev. Lett. **12** (1964) 94

(37) H. BECKER, E. DIETZ, U. GERHARDT et H. ANGERMULLER
Phys. Rev. **B12** (1975) 2084

(38) E. DIETZ, H. BECKER et U. GERHARDT
Phys. Rev. Lett. **36** (1976) 1397

(39) F.J. HIMPSEL et W. STEINMAN
Phys. Rev. **B17** (1978) 2537

(40) J.K. SASS et H. GERISCHER
"Interfacial Photoemission" chapitre 16 de "Photoemission and the electronic properties of surfaces" Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton et R.F. Willis, publication John Wiley 1978, page 491

(41) G.J. LAPEYRE, J. ANDERSON et R.J. SMITH
Surf. Sci. **89** (1979) 304

(42) W. EBERHARDT et F.J. HIMPSEL
Phys. Rev. **B21** (1980) 5572

(43) S.G. LOUIE, P. THIRY, R. PINCHAUX, Y. PETROFF, D. CHANDESRIS et J. LECANTE
Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 549

(44) F. WUILLEUMIER
"Caractéristiques du rayonnement émis par les anneaux de collision d'Orsay ACO et DCI. Rapport L.U.R.E. 74/03

(45) P. DAGNEAUX, C. DEPAUTEX, P. DHEZ, J. DURUP, Y. FARGE, R. FOURME, P.M. GUYON, P. JAEGLE, S. LEACH, R. LOPEZ-DELGADO, G. MOREL, R. PINCHAUX, P. THIRY, C. VERMEIL et F. WUILLEUMIER,
"L'utilisation du rayonnement synchrotron en France", Annales de Physique, 1975, tome 9, pp. 9-65

(46) J. HERMANSON
Solid State Commun. **22** (1977) 9

(47) D.J. CHADI
Surf. Sci. **99** (1980) 1

(48) D.J. CHADI
J. of Vac. Sci. Technol **17** (1980) 989

(49) D.J. CHADI
J. of Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 856

(50) D.E. EASTMAN
J. of Vac. Sci. Technol. **17** (1980) 492

(51) J.J. LANDER, G.W. GOBELI et J. MORRISON
J. of Appl. Phys. **34** (1963) 2298

(52) D. HANEMAN
Phys. Rev. **121** (1961) 1093

(53) A. TALONI et D. HANEMAN
Surf. Sci. **10** (1968) 215

(54) R. FEDER, W. MÖNCH et P.P. AUER
J. of Phys. **C12** (1979) L179

(55) D.J. CHADI
Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 1962

(56) M. HENZLER
Surf. Sci. **36** (1973) 109

(57) M. HENZLER
Proc. of the Intern. Conf. on solid Surfaces, Kyoto, Japon 1974,
Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, 1974 p. 389

(58) H. IBACH, K. HORN, R. DORN et H. LÜTH
Surf. Sci. **38** (1975) 433

(59) R.E. SCHLIER et H.E. FARNSWORTH
J. Chemic. Phys. **30** (1959) 917

(60) W.A. HARRISON
Surf. Sci. **55** (1976) 1

(61) K.A.R. MITCHELL
Surf. Sci. **64** (1977) 797

(62) R. SEIVATZ
Surf. Sci. **2** (1964) 473

(63) N.R. HANSEN et D. HANEMAN
Surf. Sci. **2** (1964) 566

(64) E. TOSATTI et P.W. ANDERSON
Proc. of the and Intern. Conf. on Solid Surfaces Kyoto, Japon 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 1974, p. 381

(65) E. TOSATTI et P.W. ANDERSON
Solid State Commun. **14** (1974) 773

(66) P. MARK
Proc. of the 3 rd Intern. Conf. on Solid Surfaces Vienne, 1977, p. 533

(67) P. MARK, J.D. LEVINE et S.M. Mc FARLANE
Phys. Rev. Lett. **38** (1977) 1408

(68) J.D. LEVINE, P. MARK et S.M. Mc FARLANE
J. of Vac. Sci. Technol. **14** (1977) 878

(69) J.D. LEVINE, S.M. Mc FARLANE et P. MARK
Phys. Rev. **B16** (1977) 5415

(70) A. SELLONI et E. TOSATTI
Solid State Commun. **17** (1975) 387

(71) S.E. TRULLINGER et S.L. CUNNINGHAM
Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 913

(72) S.E. TRULLINGER et S.L. CUNNINGHAM
Phys. Rev. **B8** (1973) 2622

(73) S.E. TRULLINGER et S.L. CUNNINGHAM
Phys. Rev. **B18** (1978) 1898

(74) J.C. PHILLIPS
Surf. Sci. **40** (1973) 459

(75) J.C. PHILLIPS
Surf. Sci. **55** (1975) 474

(76) J.V. FLORIO et W.D. ROBERTSON
Surf. Sci. **24** (1971) 173

(77) M. SCHLÜTER, J.E. ROWE, G. MARGARITONDO, K.M. HO et M.L. COHEN
Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1632

(78) K.C. PANDEY, T. SAKURAI et H.D. HAGSTRUM
Phys. Rev. **B16** (1977) 3648

(79) P.K. LARSEN, N.V. SMITH, M. SCHLÜTER et H.H. FARRELL, K.M. HO et M.L. COHEN
Phys. Rev. **B17** (1978) 2612

(80) J.E. ROWE, G. MARGARITONDO et S.B. CHRISTMAN
Phys. Rev. **B16** (1977) 1581

(81) J.E. ROWE et J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1315

(82) M. ERBUDAK et T.E. FISCHER
Phys. Rev. Lett. **29** (1972) 732

(83) W. MÖNCH
Surf. Sci. **63** (1975) 79

(84) G. CHIAROTTI, S. NANNARONE, R. PASTORE et P. CHIARADIA
Phys. Rev. **B4** (1971) 3398

(85) G. CHIAROTTI, P. CHIARADIA et S. NANNARONE
Surf. Sci. **49** (1975) 315

(86) J.E. ROWE, H. IBACH et H. FROITZHEIM
Surf. Sci. **48** (1975) 44

(87) H. IBACH et J.E. ROWE
Surf. Sci. **43** (1974) 81

(88) G. MARGARITONDO, S.B. CHRISTMAN et J.E. ROWE
J. of Vac. Sci. Technol **13** (1976) 329

(89) J.J. LANDER et J. MORRISON
Surf. Sci. **2** (1964) 553

(90) H.D. SHIH, F. JONA, D.W. JEPSEN et P.M. MARCUS
Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1622

(91) A.J. VAN BOMMEL et F. MEYER
Surf. Sci. **8** (1967) 467

(92) T. SAKURAI et H.D. HAGSTRUM
Phys. Rev. **B12** (1975) 5349

(93) K.C. PANDEY, T. SAKURAI et H.G. HAGSTRUM
Phys. Rev. Lett. **25** (1975) 1728

(94) P.P. AUER et W. MÖNCH
Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Solid Surfaces Kyoto, Japon, 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 2, 1974, p. 397

(95) W. MÖNCH et P.P. AUER
J. of Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 1230

(96) H.D. SHIH, F. JONA, D.W. JEPSEN et P.M. MARCUS
Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1622

(97) D.W. JEPSEN, H.D. SHIH, F. JONA et P.M. MARCUS
Phys. Rev. **B22** (1980) 814

(98) J. IHM et M.L. COHEN
Solid State Commun. **29** (1979) 711

(99) A. REDONDO, W.A. GODARD, T.C. Mc GILL et G.T. SURATT
Solid State Commun. **20** (1976) 733

(100) M.B. WEBB et P.A. BENNETT
J. of Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 847

(101) M.B. WEBB et P.A. BENNETT
Surf. Sci. **104** (1981) 74

(102) D.E. EASTMAN, F.J. HIMPSEL et J.F. VAN DER VEEN
Solid State Commun. **35** (1980) 345

(103) A.W. PARKE, A. Mc KINLEY et R.H. WILLIAMS
J. of Phys. **D13** (1980) L 193

(104) D.M. ZEHNER, J.H. NOONAN, J.L. DAVIS and C.W. WHITE
J. of Vac. Sci. Technol **18** (1981) 852

(105) D.M. ZEHNER, C.W. WHITE et G.W. OWNBY
Surf. Sci. **92** (1980) L67

(106) C.G. SCOTT et C.E. REED
"Surface physics of phosphors and semiconductors"
Academic Press 1975

(107) W. GUDAT et D.E. EASTMAN
"Photoemission from Semiconductor Surfaces" pp. 315-352 dans "Photoemission and the electronic properties of surfaces" édité par B. Feuerbacher, B. Fitton et R.F. Willis, John Wiley publications 1978

(108) N.V. SMITH et P.K. LARSEN
"Directional Photoemission from two-dimensional systems" pp. 409-436 dans "Photoemission and the electronic properties of surfaces" édité par B. Feuerbacher, B. Fitton et R.F. Willis John Wiley publications 1978

(109) J. BARDEEN
Phys. Rev. **71** (1947) 717

(110) G.W. GOBELI et F.G. ALLEN
Phys. Rev. **127** (1962) 141

(111) F.G. ALLEN et G.W. GOBELI
Phys. Rev. **127** (1962) 150

(112) F.G. ALLEN et G.W. GOBELI
Proc. of the 6 th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors, Exceter 1962

(113) F.G. ALLEN et G.W. GOBELI
J. of Appl. Phys. **35** (1964) 597

(114) G.W. GOBELI et F.G. ALLEN
Phys. Rev. **137A** (1965) 245

(115) M.J. SPARNAY, A.H. BOONSTRA et J. VAN RULER
Surf. Sci. **2** (1964) 57

(116) D.R. PALMER, J.R. MORRISON et C.E. DAVENBAUG
Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 170

(117) M. HENZLER et G. HEILAND
Solid State Commun. **4** (1966) 499

(118) F. BAUERLE, W. MÖNCH et M. HENZLER
J. of Appl. Phys. **43** (1972) 3917

(119) R. BACHMAN
Phys. Kondens. Materie **8** (1968) 31

(120) D. HANEMAN
Phys. Rev. **170** (1968) 705

(121) B.F. LEWIS et T.E. FISCHER
Surf. Sci. **41** (1974) 371

(122) H.D. HAGSTRUM et G.E. BECKER
Phys. Rev. **B8** (1973) 1580

(123) F. MEYER, E.E. de KLUIZENAAR et G.A. BOOTSMA
Surf. Sci. **27** (1971) 88

(124) F. MEYER
Pyys. Rev. **B9** (1974) 3622

(125) P. CHIARADIA, G. CHIAROTTI, S. NANNARONE et P. SASSAROLI
Solid State Commun. **26** (1974) 813

(126) H. FROITZHEIM, H. IBACH et D.L. MILLIS
Phys. Rev. **B11** (1975) 4980

(127) W. MÜLLER et W. MÖNCH
Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 250

(128) W. MÜLLER et W. MÖNCH
Phys. Statu Solidi **24a** (1974) 197

(129) J.E. ROWE et H. IBACH
Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 102

(130) H. IBACH
Proc. of the 12th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart, 1974, p. 655, B.G. Teubner, ed. N.H. Pilkuhn

(131) H. IBACH et J.E. ROWE
Surf. Sci. **43** (1974) 481

(132) J. VAN LAAR et J.J. SCHEER
Proc. of the 6th Intern. Conf. on the Physics of the Semiconductors, Exceter, 1962 - Publiés par the Institute of Physics and the Physical Society p. 827

(133) T.A. CALCOTT
Phys. Rev. **161** (1967) 746

(134) R.C. EDEN
Proc. of the 10th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors Cambridge, Massachussetts, 1970, p. 221

(135) L.F. WAGNER et W.E. SPICER
Phys. Rev. **B9** (1974) 1512

(136) J.E. ROWE
Phys. Lett. **46A** (1974) 400

(137) T. MUROTANI, K. FUJI WARA et M. NISHILIMA,
Proc. of the and Intern. Conf. on Solid Surfaces Kyoto, Japon 1974, Jap. J. of Appl. Phys. Suppl. 2, part 2 (1974) 409

(138) J.E. ROWE et H. IBACH
Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 421

(139) J.E. ROWE, S.B. CHRISTMAN et H. IBACH
Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 874

(140) J.E. ROWE dans appendice B de K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. **B13** (1976) 750

(141) C. SEBENNE, D. BOLMONT, G. GUICHAR et M. BALKANSKI
Phys. Rev. **B12** (1975) 3280

(142 G.M. GUICHAR, C.A. SEBENNE, G.A. GARRY et M. BALANSKI
Surf. Sci. **58** (1976) 374

(143) J.E. ROWE, M.M. TRAUM et N.V. SMITH
Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1333

(144) M.M. TRAUM, J.E. ROWE et N.V. SMITH
J. of Vac. Sci. Technolog. **12** (1975) 298

(145) N.V. SMITH et M.M. TRAUM
Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1247

(146) K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1433

(147) A.W. PARKE, A. Mc KINLEY et R.H. WILLIAMS
J. of Phys. **C11** (1978) L993

(148) I.T. Mc GOVERN, A. PARKE et R.H. WILLIAMS
J. of Phys. **C9** (1976) L511

(149) D.E. EASTMAN, F.J. HIMPSEL, J.A. KNAPP et K.C. PANDEY,
Proc, of the 14th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors 1978, Edimbourg, Ed. B.H. Wilson, Institute of Physics, Conf. Series N° 43 (1979) p. 1059

(150) K.C. PANDEY
Proc. of the 14th. Intern. Conf. on Physics of Semiconductors 1978, Edimburg, Ed. B.H. Wilson, Institute of Physics, conf. Series N° 43 (1979) p. 1051

(151) F. FORTSMANN
"Theory of electron states at surfaces" p. 193-226 dans "Photoemission and the electronic properties of surfaces" édité par B. Feuerbacher B. Fitton et R.F. Willis, John Wiley publications 1978

(152) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 106

(153) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 225

(154) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Proc. of the 12th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart, 1974, Ed B.G. TEUBNER p. 675

(155) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Reviews of Modern Physics **48** (1976) 479-496

(156) M. TOMASEK
Surf. Sci. **2** (1964) 8

(157) D. PUGH
Phys. Rev. Lett. **12** (1964) 390

(158) C.M. CHAVES, N. MAJLIS et M.CARDONA
Solid State Commun. **4** (1966) 631

(159) C.M. CHAVES, N. MAJLIS et M. CARDONA
Solid State Commun. **4** (1966) 271

(160) R.O. JONES
Proc. Phys. Soc. **89** (1966) 443

(161) R.O. JONES
Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 992

(162) K. HIRABAYASHI
J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1475

(163) R.O. JONES
J. of Phys. **C5** (1972) 1615

(164) F. YNDURAIN et M. ELICES
Surf. Sci. **29** (1972) 540

(165) V. BORTOLANI, C. CALANDRA et M.J. KELLY
J. of Phys. **C6** (1973) L349

(166) E.T. GOODWIN
Proc. Cambridge Phil. Soc. **35** (1939) 221

(167) S.G. DAVIDSON et J.D. LEVINE
"Surface States" pp. 2-149 dans Solid State Physics n° 25. Advances in Research and Applications, ed. H. EHRENREICH, F. SEITZ et D. TURNBULL, Academic Press - 1970

(168) F. GARCIA-MOLINER et F.FLORES
"Introduction to the theory of solid surfaces" Cambridge Monographs on Physics, Cambridge University Press 1979

(169) W.A. HARRISON
"Electronic structure and the properties of solids. The Physics of the chemical Bond" ed. par W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1980

(170) G. ALLAN
"Elementary Electronic Structure of Semiconductors and Transitions Metals" pp.3-44 Ecole d'été : "Electronic Structure of Cristal Defects and of Disordered systems" Aussois France, 1980, Edité par F. Gautier, M. Gerl et P. Guyot.
Les éditions de Physique. Orsay - France

(171) M. LANNOO
"Surfaces and Interfaces" p. 45-92, école d'été : "Electronic Structure of Cristal Defects and of Disordered systems" Aussois, France, 1980, Edités par F. Gautier, M. Gerl et P. Guyot.
Les éditions de Physique. Orsay - France

(172) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Phys. Rev. **B6** (1972) 2166

(173) K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS
Solid State Commun. **14** (1974) 439

(174) J.A. APPELBAUM et D.R. HAMANN
Phys. Rev. **B12** (1975) 1410

(175) K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1450

(176) K.C. PANDEY et J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. **B13** (1976) 750

(177) M. SCHLÜTER, J.R. CHELIKOWSKY, S.G. LOUIE et M.L. COHEN
Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1385

(178) M. SCHLÜTER, J.R. CHELIKOWSKY et M.L. COHEN
Phys. Lett. **53A** (1975) 217

(179) M. SCHLÜTER, J.R. CHELIKOWSKY, S.G. LOUIE et M.L. COHEN
Phys. Rev. **B12** (1975) 4200

(180) M. SCHLÜTER, K.M. HO et M.L. COHEN
Phys. Rev. **B14** (1976) 550

(181) L.M. FALICOV et F. YNDURAIN
J. of Phys. **C8** (1975) 1563

(182) F. YNDURAIN et L.M. FALICOV
Solid State Commun. **17** (1975) 855

(183) A. SELLONI et E. TOSSATI
Solid State Commun. **17** (1975) 387

(184) I.P. BATRA et S. CIRACI
Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1337

(185) S. CIRACI et I.P. BATRA
Solid State Commun. **16** (1975) 1375

(186) S. CIRACI et I.P. BATRA
Solid State Commun. **18** (1976) 1149

(187) K.C. PANDEY
J. of Vac. Sci. Technol **15** (1978) 440

(188) N.F. MOTT et H. JONES
"the theory of properties of metals and alloys"
Dover publications 1958, à partir de la page 66.

(189) J.C. SLATER et G.F. KOSTER
Phys. Rev. **94** (1954) 1498

(190) C. DEPAUTEX, P. THIRY, R. PINCHAUX, Y. PETROFF, D. LEPERE, G. PASSEREAU et J. FLAMAND
Nuclear Instruments and Methods **152** (1978) 101

(191) W. GUDAT, E. KISKER, G.M. ROTHBERG et C. DEPAUTEX
Nuclear Instruments and Methods **195** (1982) 233

(192) C. DEPAUTEX, M. LAVOLLEE, G. JEZEQUEL, J.C. LEMONNIER et J. THOMAS
Nuclear Instruments and Methods **152** (1978) 69

(193) D. ROY et J.D. CARETTE
"Design of Electron Spectrometers for Surface Analysis" dans "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", Editeur H. Ibach, Topics in Current Physics, vol. 4, Springer Verlag (1977) pp. 13-58

(194) K.D. SEVIER
"Low Energy Electron Spectrometry" Wiley Interscience 1972

(195) Y. BALLU,
Thèse de docteur-ingénieur, Faculté des Sciences d'Orsay, 1968

(196) Y. BALLU,
"High Resolution Electron Spectroscopy" dans Advances in Electronics and Electron Physics, supplement 13B, Academic Press, 1980, pp 257-381

(197) W. EBERHARDT, G. KALKOFFEN, C. KUNZ, D. ASPNES et M. CARDONA
Phys. Stat. Sol. **88b** (1978) 135

(198) S.G. LOUIE, P. THIRY, R. PINCHAUX, Y. PETROFF, D. CHANDESRIS et J. LECANTE
Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 549

(199) G.V. HANSSON, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER, D.J. CHADI et W. GÖPEL
Surf. Sci. **99** (1980) 13

(200) H. IBACH, K. HORN, R. DORN et H. LÜTH
Surf. Sci. **38** (1973) 433

(201) R. DORN, H. LÜTH et H. IBACH
Surf. Sci. **42** (1974) 583

(202) H. IBACH
Surf. Sci. **53** (1975) 444

(203) F.J. HIMPSEL, P. HEIMANN et D.E. EASTMAN
Phys. Rev. **B24** (1981) 2003

(204) R.I.G. UHRBERG, G.V. HANSSON, J.M. NICHOLLS et S.A. FLODSTRÖM
Surf. Sci. **117** (1982) 394

(205) R.I.G. UHRBERG, G.V. HANSSON, J.M. NICHOLLS et S.A. FLODSTRÖM
Phys. Rev. Lett. **48** (1982) 1032

(206) G. JEZEQUEL à paraître

(207) R.F. WALLIS,
"The Structure and Chemistry of Solid Surfaces"
Proc. 4th Materials Symposium, Berkeley, 1968, Ed. G.A. Somerjai John Wiley and Sons, Inc, New York, 1969, p. 17.1-12

(208) F.J. HIMPSEL, P. HEIMANN, T.C. CHIANG et D.E. EASTMAN
Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1112

(209) S. BRENNAN, J. STÖHR, R. JAEGER et J.E. ROWE
Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1414

(210) G. ALLAN et M. LANNOO
Surf. Sci. **63** (1977) 11

(211) M. LANNOO et G. ALLAN
Surf. Sci. **115** (1982) L137

(212) R. DEL SOL et D.J. CHADI
Phys. Rev. **B24** (1981) 7431

(213) R. DEL SOL et D.J. CHADI
J. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 319

(214) A. REDONDO, W.A. GODDARD III et T.C. Mc GILL
J. of. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 649

(215) J.E. NORTHRUP, J. IHM et M.L. COHEN
Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1910

(216) K.C. PANDEY
Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1913

(217) K.C. PANDEY
Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 223

(218) J.E. NORTHRUP et M.L. COHEN
J. of. Vac. Sci. **21** (1982) 333

(219) J.E. NORTHRUP et M.L. COHEN
Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1349

(220) D.J. CHADI
Phys. Rev. **B26** (1982) 4762

(221) D.J. CHADI à paraître

(222) P.E. WIERENGA, A. VAN SILFHOUT et M.J. SPAARNAY
Surf. Sci. **87** (1979) 43

(223) G.V. HANSSON, R.I.G. UHRBERG et S.A. FLODSTRÖM
J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1287

(224) G.V. HANSSON, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER, D.J. CHADI et W. GÖPEL
Surf. Sci. **99** (1980) 13

(225) D.J. CHADI, R.S. BAUER, R.H. WILLIAMS, G.V. HANSSON, R.Z. BACHRACH, J.C. MIKKELSEN, F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, R. PINCHAUX et Y. PETROFF
Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 799

(226) D.J. CHADI
Surf. Sci. **99** (1980) 1

(227) D.J. MILLER et D. HANEMAN
J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1270

(228) R.J. CULBERSON, L.C. FELDMAN et P.J. SILVERMAN
Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 2043

(229) P.P. AUER et W. MÖNCH
Surf. Sci. **80** (1979) 45

(230) T. YOKOTSUKA, S. KONO, S. SUZUKI et T. SAGAWA
Solid State Commun. **39** (1981) 1001

(231) H. NEDDERMEYER, U. MISSE et P. RUPIEPER
Surf. Sci. **117** (1982) 405

(232) C.Y. SU, P.R. SKEATH, I. LINDAU et W.E. SPICER
J. of. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 843

(233) M.J. CARDILLO
Phys. Rev. **B23** (1981) 4279

(234) J.C. PHILLIPS
Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 905

(235) F. YNDURAIN
Solid State Commun. **39** (1981) 925

(236) N. GARCIA
Solid State Commun. **40** (1981) 719

(237) E.G. Mc RAE et C.W. CALDWELL
Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1632

(238) K.C. PANDEY
Soumis à Phys. Rev. Lett.

(239) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, R. PINCHAUX, P. THIRY, Y. PETROFF et D. DAGNEAUX
Physics of Semiconductor surfaces and interfaces, Paris (1979)
Surf. Sci. **99** (1980) 28

(240) G.M. GUICHAR, F. HOUZAY, R. PINCHAUX et Y. PETROFF
Proc. of 15th int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, Japon (1980)
J. of Phys. Soc. Japan **49** (1980) Suppl. A p. 1049

(241) G.M. GUICHAR, F. HOUZAY, R. PINCHAUX et Y. PETROFF
Solid State Commun. **38** (1981) p. 809

(242) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, R. PINCHAUX et Y. PETROFF
Proc. of 27th Nat. Vac. Symposium, Detroit, USA (1980) papier invité
J. of Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 860
(article sélectionné pour la série "Selected papers in Physics" de la Physical Society of Japan)

(243) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, R. PINCHAUX, G. JEZEQUEL, F. SOLAL, A. BARSKY, P. STEINER et Y. PETROFF 2nd IUPAP Semiconductor Symposium ; Surfaces and Interfaces : Physics and Electronics, Trieste, Italie (1982)
Surf. Sci. à paraître

(244) W. SCHOTTKY
Z. für Physik **118** (1942) 539

(245) C.A. MEAD
Solid State Electron. **9** (1966) 1023

(246) S. KURTIN, T.C. McGILL et C.A. MEAD
Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 1433

(247) R.W.G. WYCKOFF
"Crystal Structures" Interscience publishers second edition, volume 1, John Wiley and Sons 1965

(248) Handbook, American Institute of Physics Mc Graw Hill 1972

(249) K. SPIEGEL
Surf. Sci. **27** (1967) 125

(250) E. BAUER et H. POPPA
Thin Solid Films **12** (1972) 167

(251) E. BAUER
dans "Techniques in Metals Research", ed. R.F. Bunshah, volume II.2, Interscience, New York (1969) 617

(252) M. HOUSLEY, R. HECKINGBOTTOM et C.J. TODD
Surf. Sci. **68** (1977) 179

(253) G. LE LAY, G. QUENTEL, J.P. FAURIE et A. MASSON
Thin Solid Films **35** (1976) 273

(254) G. LE LAY, M. MANNEVILLE et R. KERN
Surf. Sci. **72** (1978) 405

(255) F. WEHKING, H. BECKERMAN et R. NIEDERMEYER
Thin Solid Films **36** (1976) 265

(256) F. WEHKING, H. BECKERMAN et R. NIEDERMEYER
Surf. Sci. **71** (1978) 364

(257) A. Mc KINLEY, R.H. WILLIAMS, A.W. PARKE
J. Phys. **C12** (1979) 2447

(258) J. DERRIEN, G. LE LAY et F. SALVAN
Le Journal de Physique - Lettres **39** (1978) L 287

(259) J.P. GASPARD, J. DERRIEN, A. CROS et F. SALVAN
Surf. Sci. **99** (1980) 183

(260) J.A. VENABLES, J. DERRIEN et A.P. JANSSEN
Surf. Sci. **95** (1980) 411

(261) A. CHAUVET
Thèse de docteur-ingénieur, Université d'Aix-Marseille, 1980

(262) G. LE LAY
thèse de doctorat es-sciences, Université Aix-Marseille III, 1977

(263) G. LE LAY, G. QUENTEL, J.P. FAURIE et A. MASSON
Thin Solid Films **35** (1976) 289

(264) Y. GOTOH et S. INO
Jap. J. of. Applied Physics **17** (1978) 2097

(265) A. HIRAKI
"Semiconductor-Metal Interfacial Reaction" dans "Semiconductor Technologies" Volume 1 de J. Nishizawa pp. 36-54 Japan Annual Reviews in Electronics, Computers and Telecommunications, North Holland Publishing Company, 1982

(266) A. HIRAKI, M.A. NICOLET et J.W. MAYER
Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 178

(267) T. NARUZAWA, S. KOMIYA et A. HIRAKI
Appl. Phys. Lett. **22** (1973) 389

(268) A. HIRAKI et M. IWAMI
dans Proc. and Interw. Conf. on Solid Surfaces, 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 1974

(269) A. HIRAKI, K. SHUTO, S. KIM, W. KAMMURA et M. IWAMI
Appl. Phys. Lett. **31** (1977) 611

(270) A.K. GREEN et E. BAUER
J. of. Appl. Phys. **47** (1976) 1284

(271) G. LE LAY et J.P. FAURIE
Surf. Sci. **69** (1977) 295

(272) F. SALVAN, A. CROS et J. DERRIEN
J. de Physique Lettres **41** (1980) L 337

(273) A. CROS, J. DERRIEN, C. MOUTTET, J.P. GASPARD, P. LAMBIN et F. SALVAN
J. de Physique, colloque C8, Suppl.au n° 8, **41** (1980) C8-795

(274) A. CROS
Thèse de doctorat es-sciences, Université Aix-Marseille II, 1981

(275) K. OKUNO, T. ITO, M. IWAMI et A. HIRAKI
Solid State Commun. **34** (1980) 493

(276) V.G. LIFSHITS, V.B. AKILOV et Y.L. GAVRILJUK
Solid State Commun. **40** (1981) 429

(277) P. PERFETTI, S. NANNARONE, F. PATELLA, C. QUARESIMA, A. SAVOIA, F. CERRINA et M. CAPOZI
Solid State Commun. **35** (1980) 151

(278) S. NANNARONE, F. PATELLA, C. QUARESIMA, A. SAVOIA, F. CERRINA, M. CAPOZI et P. PERFETTI,
1st general Conf. of the Condensed matter division of the European Physical Society, Antwerpen, 1980 dans "Recent Developments in Condensed Matter Physics" Volume 2 : "Metals Disordered systems, surfaces and interfaces", Edités par J.T. Devreese, L.F. Lemmens, V.E. Van Doren et J. Vanroyen, Plenum Press, New York and London 1982

(279) J. BARTH
Interner Bericht DESY F41 - 79/04, 1979

(280) L. BRAICOVICH, C.M. GARNER, P.R. SKEATH, C.Y. SU, P.W. CHYE, I. LINDAU et W.E. SPICER
Phys. Rev. **B20** (1979) 5131

(281) I. ABBATI, L. BRAICOVICH, A. FRANCIOSI, I. LINDAU, P.R. SKEATH, C.Y. SU et W.E. SPICER
J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) 930

(282) I. ABBATI, L. BRAICOVICH et A. FRANCIOSI
Solid State Commun. **33** (1980) 881

(283) G. LE LAY, M. MANNEVILLE et R. KERN
Surf. Sci. **65** (1977) 261

(284) P.S. WEHNER, J. STÖHR, G. APAI, F.R. Mc FEELY, R.S. WILLIAMS et D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. **B14** (1976) 2411

(285) M. SAITOH, F. SHOJI, K. OURA et T. HANAWA
Surf. Sci. **112** (1981) 306

(286) G. ROSSI, L. CALIARI, I. ABBATI, L. BRAICOVICH, I. LINDAU et W.E. SPICER
Surf. Sci. **116** (1982) L 202

(287) I. ABBATI, G. ROSSI, L. CALLIARI, L. BRAICOVICH, I. LINDAU et W.E. SPICER
J. of. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 409

(288) J.M. LAYET, J. DERRIEN et F. SALVAN
(communication privée)

(289) B.A. JOYCE et J.H. NEAVE
Surf. Sci. **27** (1971) 499

(290) R.E. KIRBY et D. LICHTMAN
Surf. Sci. **41** (1974) 447

(291) H. IBACH et J.E. ROWE
Phys. Rev. **B9** (1974) 1951

(292) R. LUDEKE et A. KOMA
Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1170

(293) G. ROSSI, I. ABBATI, I. LINDAU et W.E. SPICER
Applications of surf. Sci. 11/12 (1982) 348

(294) G. ROSSI, I. ABBATI, L. BRAICOVICH, I. LINDAU et W.E. SPICER
Surf. Sci. **112** (1981) L 765

(295) J. STÖHR et R. JAEGER
J. of. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 619

(296) J.P. GASPARD, J. DERRIEN, A. CROS et F. SALVAN
Surf. Sci. **99** (1980) 183

(297) D. BOLMONT,
Thèse de doctorat es-sciences, Université Pierre et Marie Curie 1982

(298) D. BOLMONT, PING CHEN et C.A. SEBENNE
J. of Phys. **C14** (1981) 3313

(299) D. BOLMONT, PING CHEN, C.A. SEBENNE et F. PROIX
Phys. Rev. **B24** (1981) 4552

(300) G. DUFOUR, J.M. MARIOT, A. MASSON et H. ROULET
J. of. Phys. **C14** (1981) 2539

(301) M. HANDBÜCKEN, H. NEDDERMEYER et P. RUPIEPER
Thin Solid Films **90** (1982) 37

(302) H.F. ROLOFF et H. NEDDERMEYER
Solid State Commun. **21** (1977) 561

(303) K. OURA, T. TAMINAGA et T. HANAWA
Solid State Commun. **37** (1981) 523

(304) M. SAITOH, F. SHOJI, K. OURA et T. HANAWA
Jap. J. of Appl. Physics **19** (1980) L421

(305) G.V. HANSON, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER et P. CHIARADIA
Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 1033

(306) G.V. HANSON, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER et P. CHIARADIA
J. vac. Sci. Technol. **18** (1981) 550

(307) G.V. HANSON, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER et P. CHIARADIA
Proc. 15th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, 1980 J. Phys. Soc. Japan **49** (1980) suppl. A pp 1043-1046

(308) Y. GOTOH, S. INO et H. KOMATSU
J. of Crystal Growth **56** (1982) 498

(309) Y. GOTOH, A. CHAUVET, M. MANNEVILLE et R. KERN
Jap. J. of Appl. Phys. **20** (1981) L853

(310) Y. TERADA, T. YOSHIZUKA, K. OURA et T.HUNAWA
Surf. Sci. **114** (1982) 65

(311) F. SALVAN, C. MOUTTET et J.P. GASPARD
soumis à J. de Physique

(312) G. LELAY, A. CHAUVET, M. MANNEVILLE et R. KERN
Applications of Surf. Sci. **9** (1981) 190

(313) D.E. EASTMAN et J.K. CASHION
Phys. Rev. Lett. **24** (1971) 310

(314) D.E. EASTMAN et W.D. GROBMAN
Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1327

(315) J. FREEOUF, M. ERBUDAK et D.E. EASTMAN
Solid State Commun. **13** (1973) 771

(316) S.T. LEE, G. APAI, M. MASON, R. BENBOW et Z. HURYCH
Phys. Rev. **B23** (1981) 505

(317) G.V. HANSON, B. GOLDBERG et R.Z. BACHRACH
Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 517

(318) A. HIRAKI et M. IWAMI
dans Proc. and Intern. Conf. on Solid surfaces, Kyoto (Japon) 1974, Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 2 (1974) 749

(319) A. HIRAKI, A. SHIMIZU, M. IWAMI, T. NARUZAWA et S. KOMIYA
Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 57

(320) E. HAUSER, R.J. ZIRKE, J. TAUC, J.J. HAUSER et S.R. NAGEL
Phys. Rev. **B19** (1979) 6331

(321) E. HAUSER, R.J. ZIRKE, J. TAUC, J.J. HAUSER et S.R. NAGEL
Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 1733

(322) G. OTTAVIANI, K.N. TU et J.M. MAYER
Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 284

(323) C.E. MOORE
dans "Atomic Energy Levels as derived from Analysis of Optical spectra", National Standard Reference Data Series 35 (US GPO, Washington DC), 1971, p. 190

(324) C. MOUTTET, J.P. GASPARD et P. LAMBIN
Surf. Sci. **111** (1981) L 755

(325) O. BISI, C. CALANDRA, L. BRAICOVICH, I. ABBATI, G. ROSSI, I. LINDAU et W. SPICER
J. Phys. C : Solid State Phys. **15** (1982) 4707

(326) A. CROS, F. SALVAN, M. COMMANDRE et J. DERRIEN
Surf. Sci. **103** (1981) L 109

(327) A. CROS, J. DERRIEN et F. SALVAN
Surf. Sci. **110** (1981) 471

(328) A. HIRAKI
J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 2662

(329) T. NARUZAWA, K. KINOSHITA, W.M. GIBSON et A. HIRAKI
J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 872

(330) A.D. KATNANI, N.G. STOFFEL, H.S. EDELMAN et G. MARGARITONDO
J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 290

(331) I. ABBATI et M. GRIONI
J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 631

(332) J. DERRIEN, C. COHEN, A. CROS, J.M. LAYET, F. SALVAN, F. ABEL, J.C. BOULLIARD, J.L. DOMMANGE et M. SOTTO
Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 915

(333) A. CROS, F. HOUZAY, G.M. GUICHAR et R. PINCHAUX
Surf. Sci. **116** (1982) L 232

(334) A. CROS, F. HOUZAY, G.M. GUICHAR et R. PINCHAUX
18th Annual Symposium, American Physical Society, 1982, Chapter, New Mexico, USA

(335) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, A. CROS, F. SALVAN, R. PINCHAUX et J. DERRIEN
J. of. Phys. **C15** (1982) 7065

(336) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, A. CROS, F. SALVAN, R. PINCHAUX et J. DERRIEN
Proceedings 13th Int. Conf. Phys. Semiconductors, 1982, Montpellier, à paraître dans Physica B

(337) F. HOUZAY, G.M. GUICHAR, A. CROS, F. SALVAN, R. PINCHAUX et J. DERRIEN
Surf. Sci. (à paraître)

TABLE DES ILLUSTRATIONS

		Pages
Fig. 1	Etats électroniques et leurs fonctions d'onde en présence d'une surface	18
Fig. 2	Principe d'une expérience de photoémission	20
Fig. 3	Structure électronique et spectre de photoémission	22
Fig. 4	Description du processus de photoémission comme un processus DEL inversé dans le temps	28
Fig. 5	Profondeur d'échappement des photoélectrons dans le silicium en fonction de leur énergie cinétique	30
Fig. 6	Schéma de principe de la photoémission angulaire	32
Fig. 7	Conservation de l'énergie au cours de la transition optique et lors du passage de la surface	34
Fig. 8	Diagramme d'énergie au voisinage de la surface	36
Fig. 9	Le silicium, système cubique à faces centrées	44
Fig. 10	Face (111) d'un cristal cubique à faces centrées	45
Fig. 11	Définition des deux types de polarisation en photoémission	47
Fig. 12	Géométries possibles de Si (111) par rapport au rayonnement synchrotron	49
Fig. 13	Face (111) d'un cristal de silicium : règles de sélection dipolaire en émission normale	50
Fig. 14	Diagramme de diffraction d'électrons lents de la surface Si (111) propre	52
Fig. 15	Modèle de formation de paires proposé par LANDER et al pour la surface Si (111) 2 x 1	54
Fig. 16	Modèle en sillons proposé par HANEMAN et al pour la surface Si (111) 2 x 1	56
Fig. 17	Les deux types de marches d'arête $[1\bar{1}0]$ de la surface Si (111)	57
Fig. 18	Modèle de lacunes proposé par LANDER et al pour la surface Si (111) 7 x 7	59
Fig. 19	Modèle d'ondulations proposé par MARK et al pour la surface Si (111) 7 x 7	59
Fig. 20	Coefficient d'absorption de surface des surfaces Si (111) 2 x 1 et Si (111) 7 x 7 d'après CHIAROTTI et al	63
Fig. 21	Courbes de photoémission intégrée de Si (111) 2 x 1 d'après EASTMAN et al	64
Fig. 22	Courbes de photoémission intégrée des surfaces Si (111) 2 x 1 et Si (111) 7 x 7 d'après ROWE et al	66
Fig. 23	Résultats de photoémission angulaire de la surface Si (111) 2 x 1 d'après TRAUM et al	68
Fig. 24	Résultats de photoémission angulaire de la surface Si (111) 7 x 7 d'après EASTMAN et al	70
Fig. 25	Paramètres structuraux proposés pour la surface Si (111) 2 x 1 décrite dans le modèle "en sillons" de HANEMAN et al	75
Fig. 26	Densité d'états électroniques pour les surfaces idéale, relaxée et reconstruite 2 x 1 du silicium (111) d'après SCHLÜTER et al	76
Fig. 27	Influence des marches : courbe de photoémission intégrée et densité d'états de surface théorique d'après SCHLÜTER et al	76

Fig. 28 : Structure de bande d'après CIRACI et BATRA comparée aux points expérimentaux de ROWE et al 77
Fig. 29 : Surface Si (111) 7 x 7 : comparaison entre courbe de photoémission intégrée et courbes théoriques pour différentes surfaces d'après PANDEY 79
Fig. 30 : Implantation des postes d'expérience autour de l'anneau de stockage ACO 87
Fig. 31 : Caractéristiques de l'émission ACO 88
Fig. 32 : Schéma des trois monochromateurs utilisés 90
Fig. 33 : Caractéristiques des trois monochromateurs utilisés 92
Fig. 34 : Vue générale du dispositif expérimental mis en place sur le monochromateur de la ligne A63 94
Fig. 35 : Vue générale du monochromateur de la ligne A63 et de la partie arrière du dispositif expérimental 95
Fig. 36 : Organisation générale de l'enceinte expérimentale 96
Fig. 37 : Porte-échantillon comportant une pastille de silicium à nettoyer, un échantillon d'or et un barreau de silicium à cliver 98
Fig. 38 : Niveau inférieur de l'enceinte de travail avec et sans blindage de l'analyseur 103
Fig. 39 : Analyseur sphérique 180° 104
Fig. 40 : Résolution angulaire 107
Fig. 41 : Les deux modes de fonctionnement de l'analyseur sphérique 106
Fig. 42 : Résolution énergétique 107
Fig. 43 : Synoptique du système d'acquisition 112
Fig. 44 : Exemple de courbe de photoémission 114
Fig. 45 : Diagramme DEL de Si (111) 2 x 1 obtenu après clivage 120
Fig. 46 : Evolution en fonction de l'énergie $h\gamma$ des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p pour la surface Si (111) clivée propre 122
Fig. 47 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p et s pour la surface Si (111) clivée propre 124
Fig. 48 : Evolution en fonction du temps des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p pour la surface Si (111) clivée propre 125
Fig. 49 : Zones de Brillouin des surfaces non reconstruite 1 x 1 et reconstruite 2 x 1 127
Fig. 50 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (011) pour la surface Si (111) clivée propre 128
Fig. 51 : Intensité de photoémission en fonction de l'angle polaire θ de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes pour la surface Si (111) clivée propre 130
Fig. 52 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp) dans le plan (011) pour différentes surfaces Si (111) clivées propres 132
Fig. 53 : Diagramme DEL multidomaine de Si (111) 2 x 1 obtenu après clivage . . 133
Fig. 54 : Influence du clivage sur les courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0°$) en polarisation p dans le cas de diagramme DEL monodomaines 134
Fig. 55 : Diagramme DEL de Si (111) 2 x 1 monodomaines obtenu après un très bon clivage 136
Fig. 56 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (211) pour la surface Si (111) clivée propre 137
Fig. 57 : Dispersion de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes . . . 138
Fig. 58 : Diagramme DEL de Si (111) 2 x 1 obtenu après clivage : monodomaine orienté à 60° de la direction de clivage 141
Fig. 59 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre 142
Fig. 60 : Dispersion de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes pour différents clivages 143
Fig. 61 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre à deux énergies de photons différentes 144

Fig. 62 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (112) pour la surface Si (111) clivée propre montrant une forte densité de marches 145
Fig. 63 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Si (111) clivée 147
Fig. 64 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 20^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Si (111) clivée 148
Fig. 65 : Structure de bande de surface calculée pour la surface Si (111) 2 x 1 par DEL SOL et CHADI en tenant compte des corrélations 152
Fig. 66 : Modèles pour la surface Si (111) 2 x 1 : modèle en sillons proposé par HANEMAN et modèle de chaînes proposé par PANDEY 154
Fig. 67 : Variation de l'énergie totale pour différents types de reconstruction d'après PANDEY. 155
Fig. 68 : Positions des atomes de surface projetées dans le plan (110) pour huit géométries prises par la surface depuis le modèle en sillons jusqu'au modèle de chaînes d'après NORTHRUP et COHEN 156
Fig. 69 : Variation de l'énergie de surface d'après NORTHRUP et COHEN 156
Fig. 70 : Dispersions calculée et expérimentale de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes 158
Fig. 71 : Modèles pour la surface Si (111) 2 x 1 : modèle de chaînes optimisé par NORTHRUP et COHEN et modèle moléculaire proposé par CHADI. . 160
Fig. 72 : Diagramme DEL de Si (111) 7 x 7 obtenu après nettoyage 162
Fig. 73 : Evolution en fonction de l'énergie $h\gamma$ des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Si (111) 7 x 7 propre 163
Fig. 74 : Evolution au cours de l'adsorption d'oxygène des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Si (111) 7 x 7 propre 165
Fig. 75 : Evolution au cours du nettoyage des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Si (111) 7 x 7 166
Fig. 76 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p et s pour la surface Si (111) 7 x 7 propre 168
Fig. 77 : Evolution en fonction de l'énergie $h\gamma$ des photons incidents de l'intensité de photoémission de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes pour la surface Si (111) 7 x 7 propre. 169
Fig. 78 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission dans le plan (211) pour la surface Si (111) 7 x 7 propre 171
Fig. 79 : Intensité de photoémission en fonction de l'angle polaire θ de l'état de surface correspondant aux liaisons pendantes pour la surface Si (111) 7 x 7 propre. 172
Fig. 80 : Modèle pour la surface Si (111) 7 x 7 proposé par CHADI et al 174
Fig. 81 : Modèles pour la surface Si (111) 7 x 7 proposés par CARDILLO 176
Fig. 82 : Deux modèles possibles d'intersection de marches proposés par PANDEY 178
Fig. 83 : Quelques caractéristiques des matériaux étudiés 184
Fig. 84 : Evolution des signaux AUGER et mécanismes de croissance associés . . . 187
Fig. 85 : Modèles atomiques pour Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ proposés par LELAY et al, et WEKHING et al 190
Fig. 86 : Croissance de l'or à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7 d'après HIRAKI et al 192
Fig. 87 : Propriétés cristallochimiques des systèmes Ag-Si et Au-Si connues à la fin des années 1970 196
Fig. 88 : Evolution des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p en fonction du dépôt d'argent réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7. 198
Fig. 89 : Modèle pour la croissance de l'argent à température ambiante proposé par SAITOH et al 202
Fig. 90 : Modèle pour la croissance de l'argent à température ambiante proposé par OURA et al. 202
Fig. 91 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p de la surface Si (111) 7 x 7 propre et de la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 205

Fig. 92 : Zones de Brillouin des surfaces non reconstruite 1 x 1 et reconstruite $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. 206

Fig. 93 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation p) dans le plan (211) pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 208

Fig. 94 : Dispersion des deux états d'interface de la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 210

Fig. 95 : Evolution en fonction de l'énergie $h\gamma$ des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 212

Fig. 96 : Influence du recuit sur les courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour des dépôts de 4 et 13 monocouches d'argent réalisés à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7 214

Fig. 97 : Influence du recuit sur la position et la largeur à mi-hauteur des bandes d pour le système Si (111) + Ag 215

Fig. 98 : Modèles pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ proposés par TERADA et al 218

Fig. 99 : Modèles pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ proposés par STÖHR et JAEGER 219

Fig.100 : Evolution des spectres AUGER en fonction du dépôt d'or réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7. 221

Fig.101 : Evolution des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation sp en fonction du dépôt d'or réalisé à température ambiante sur la surface Si (111) 7 x 7. 222

Fig.102 : Courbe de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation sp d'un échantillon d'or polycristallin propre. 224

Fig.103 : Caractérisation par DEL et spectroscopie AUGER des surfaces Si (111) 7 x 7 propre et Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$. 232

Fig.104 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp) dans le plan (101) pour la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 234

Fig.105 : Dispersion des deux états d'interface de la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 235

Fig.106 : Evolution en fonction de l'énergie $h\gamma$ des photons incidents des courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation sp pour la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ 237

Fig.107 : Evolution en fonction de l'angle polaire θ des courbes de photoémission (polarisation sp) dans le plan (101) pour la surface Si (111) 7 x 7 propre. 238

Fig.108 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ avant et après l'introduction de 6×10^4 L d'oxygène 242

Fig.109 : Courbes de photoémission angulaire ($\theta = 0^{\circ}$) en polarisation p pour la surface Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ avant et après l'introduction de 6×10^4 L d'oxygène 243

Fig.110 : Résultats essentiels sur les dépôts d'argent et d'or sur la surface Si (111) 7 x 7. 246

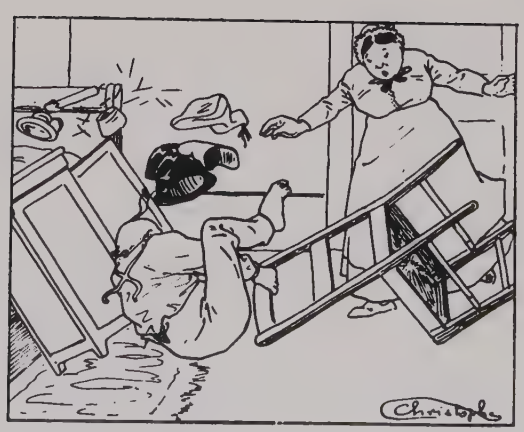
Fig. A1 : Différents sites d'adsorption sur la surface Si (111) 1 x 1 262

Fig. A2 : Valeurs des énergies d'adsorption pour les atomes d'hydrogène, de cuivre, d'argent et d'or en différents sites d'adsorption sur la surface Si (111) d'après SALVAN et al 262

Fig. A3 : Modèle pour la surface Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ proposé par LELAY et al 264

Fig. A4 : Variation de l'énergie d'adsorption $|\epsilon_h - \varepsilon|$ en fonction de l'angle θ d'après SALVAN et al 264

TABLES DES MATIERES



Pages

Sommaire 3
Avant-propos 5
Résumé (en anglais) 7

Introduction 9

Partie A - Les états de surface et la photoémission 15

I. — Existence et nature des états de surface 17

II. — Principes de la photoémission 19
1 - Principe d'une expérience de photoémission 19
2 - Processus de diffusion et spectre de photoémission 21

III. — Relation entre spectre de photoémission et structure électronique : Les premières théories 23
1 - Introduction 23
2 - Le modèle à trois étapes 23
a - Approche phénoménologique 23
b - Traitement quantique 24
3 - Modèles à une étape 26
a - Champ d'application de la photoémission 26
b - Quelques aspects des modèles à une étape 26

IV. — La photoémission angulaire 31
1 - Principe et équations 31
2 - Etude des cas possibles 35
a - Systèmes bidimensionnels 35
b - Emission normale des systèmes tridimensionnels 37
3 - Conclusion : étude des états de surface 38

Partie B - Le silicium 41

I. — Géométrie du silicium et règles de sélection en lumière polarisée 43
1 - Cristallographie et zone de Brillouin du silicium 43
2 - Règles de sélection dipolaire 46

II. — Les reconstructions de la surface propre Si (111) et les modèles 51
1 - Introduction : la diffraction d'électrons lents 53
2 - La surface Si (111) 2 x 1 55
3 - La surface Si (111) 7 x 7 58

4 - La surface Si (111) 1 x 1 60
5 - Conclusion 61

III. — Etats électroniques de surface de la face (111) du silicium 62
1 - Premiers résultats sur la surface Si (111) 2 x 1 62
2 - Premiers résultats sur la surface Si (111) 7 x 7 65
3 - Résultats de photoémission et influence de la reconstruction . . . 65
4 - Photoémission angulaire : premiers résultats sur les surfaces Si (111) 2 x 1 et 7 x 7 69
5 - Conclusion 71

IV. — Les études théoriques 71
1 - Introduction 72
2 - Notion d'orbitale pendante dans une approche de liaisons fortes . 72
3 - La surface non reconstruite Si (111) 1 x 1 73
4 - La surface reconstruite Si (111) 2 x 1 74
5 - Les raffinements 78
6 - La surface Si (111) 7 x 7 80
7 - Conclusion 80

V. — Conclusion 81

Partie C - L'expérience 83

I. — Introduction 85

II. — La source de photons 85
1 - Le rayonnement synchrotron 85
a - Propriétés essentielles 86
b - Avantages pour la photoémission angulaire et les études de surface 86
2 - La disposition expérimentale 89
a - L'anneau 89
b - Les lignes de lumière et les monochromateurs 91

III. — Le dispositif expérimental 93
1 - Présentation des équipements utilisés 93
2 - Obtention de l'ultravide : pompage et étuvage 97
3 - Niveau I de l'enceinte : préparation des échantillons 99
a - Les surfaces clivées 99
b - Les surfaces nettoyées 100
c - Les interfaces 101
d - Caractérisation AUGER-DEL et orientation du plan d'analyse 102
4 - Niveau II de l'enceinte : analyse des photoélectrons 105
a - Description et mise en place du dispositif de photoémission angulaire 105
b - Les performances de l'analyseur 108
5 - Acquisition et traitement des mesures 113

IV. — Conclusion 116

Partie D - La surface Si (111) propre : Résultats 117

I. — La surface Si (111) 2 x 1 119
1 - Présentation des résultats 119
a - Mise en évidence et propriétés des états électroniques de surface 119

b - Analyse angulaire 126
α - Dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ 129
β - Dispersion suivant la direction $\bar{\Gamma}\bar{J}$ 139
c - Conclusion partielle 149
2 - Développements récents 149
a - Aspect expérimental 149
b - Aspect théorique 151
3 - Interprétation de nos résultats 157

II. — La surface Si (111) 7 x 7 161
1 - Présentation des résultats 161
a - Mise en évidence et propriétés des états électroniques de surface 161
b - Analyse angulaire 170
c - Conclusion partielle 173
2 - Interprétation de nos résultats - comparaison avec d'autres études 173
3 - Développements récents 177

III. — Conclusion 179

Partie E - La surface Si (111) en interaction avec Ag et Au 181

I. — Introduction 183

II. — Quelques rappels 185
1 - Le système Ag-Si (111) 186
a - Dépôts à température ambiante 186
b - Influence de la température 189
2 - Le système Au-Si (111) 191
a - Dépôts à température ambiante 191
b - Influence de la température 193
3 - Conclusion 195

III. — Etude du système Ag-Si (111) 197
1 - Croissance à température ambiante 197
a - Présentation des résultats 197
b - Interprétation 199
c - Comparaison avec d'autres études 203
2 - Influence de la température : Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 204
a - Présentation des résultats 207
b - Interprétation 211
c - Comparaison avec d'autres études 216

IV. — Etude du système Au-Si (111) 220
1 - Croissance à température ambiante 220
a - Présentation des résultats 220
b - Interprétation 225
c - Comparaison avec d'autres études 227
α - Les prévisions théoriques 227
β - Les résultats expérimentaux 228
2 - Influence de la température : Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 231
a - Présentation des résultats 231
b - Interprétation 236
c - Comparaison avec d'autres études 239

V. — Etude de l'adsorption d'oxygène sur les surfaces Ag-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et Au-Si (111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 240
1 - Présentation des résultats 241
2 - Interprétation 244

VI. — Conclusion 247

Conclusion générale 249

Appendice - Quelques principes des méthodes de calcul de la structure électronique de la surface Si (111) 255

I. — Approximation des liaisons fortes 257
1 - Formalisme 257
2 - Existence d'états localisés en surface 259
3 - La surface Si (111) propre 260
a - Modèle semi-empirique 261
b - Calcul de l'énergie totale 261
4 - La surface Si (111) en interaction avec des métaux nobles 263

II. — Méthode des pseudopotentiels 265
1 - Formalisme 265
2 - La surface Si (111) 266
a - Méthode de APPELBAUM et HAMANN 266
b - Méthode de SCHLÜTER et al 267
c - Calcul de l'énergie totale 267

Bibliographie 269

Table des illustrations 281

Table des matières 287

Résumé (en français) : 4ème page de couverture

Les illustrations ont été reproduites avec l'aimable autorisation des Editions Armand Colin à Paris ; elles sont extraites de "L'idée fixe du savant Cosinus" de Christophe (né à LURE en Haute-Saône).

Françoise HOUZAY

SUJET : Structure électronique de surface du silicium et des interfaces Ag-Si et Au-Si

RESUME

Cette thèse présente une étude de la structure électronique de surface de la face (111) du silicium et sa modification induite par de faibles dépôts d'argent et d'or. La technique employée est la photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron.

Pour la surface propre Si (111), le principal état de surface correspond aux liaisons pendantes des atomes de surface. Il montre des propriétés voisines pour les deux reconstructions 2 x 1 et 7 x 7. L'influence de la qualité de la surface est discutée. Pour la surface 2 x 1, la structure de bande est établie suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin de surface. Elle est analysée en liaison avec les récents calculs théoriques qui tiennent compte d'un nouveau modèle atomique.

Pour les interfaces Ag-Si et Au-Si, un processus d'interdiffusion des atomes de silicium à travers le film métallique est mis en évidence à température ambiante. Des différences notables sont indiquées entre dépôts à froid et chauffés. Les surfaces Ag-Si et Au-Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, obtenues par recuit d'une monocouche, présentent entre elles des propriétés semblables : l'apparition de nouveaux états électroniques dispersifs et une passivation à l'oxygène. Ces résultats se comprennent bien dans le cadre des arrangements atomiques récemment proposés.

MOTS CLES

Silicium (surface de), reconstruction de surface, photoémission angulaire, rayonnement synchrotron, structure de bande, argent-silicium (interface), or-silicium (interface).